

**Darstellung und ESR-spektroskopische
Untersuchung von Aminyloxiden
mit heteroaromatischen Resten**

Inaugural-Dissertation

**zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von

Heribert Lumpe

aus Schluckenau

Marburg/Lahn 1974

Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung von Aminyloxiden mit heteroaromatischen Resten

Inaugural-Dissertation

**zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von

**Heribert Lumpe
aus Schluckenau**

Marburg/Lahn 1974



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 2. Oktober 1974

Tag der mündlichen Prüfung am: 9. Oktober 1974

Berichterstatter: Professor Dr. H.G. Aurich

Mitberichterstatter: Professor Dr. K. Dimroth

Altehrwürdige Eltern!

Es ist ein seltsames Gefühl, wenn man sich vorstellt, daß die
Liebe der Eltern, die uns in die Welt gesetzt hat, uns heute
noch umgibt.

Die Liebe der Eltern ist ein Licht, das uns in der Dunkelheit
des Lebens leuchtet.

Meinen Eltern!

Es ist ein seltsames Gefühl, wenn man sich vorstellt, daß die
Liebe der Eltern, die uns in die Welt gesetzt hat, uns heute
noch umgibt.

Die Liebe der Eltern ist ein Licht, das uns in der Dunkelheit
des Lebens leuchtet.

Die Liebe der Eltern ist ein Licht, das uns in der Dunkelheit
des Lebens leuchtet.

Allgemeiner Hinweis:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen durchlaufend mit doppelt unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

Die hochgestellten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern und zum Teil in den Texten wurde als Abkürzung verwendet:

das Symbol + und t-Bu für die tert.-Butylgruppe

Ph für Phenyl

Anstelle der bisher üblichen Bezeichnung Nitroxide wird jetzt der systematische Name Aminyl-oxide verwandt (IUPAC-Regeln C-81.2 und B-5).

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Darstellung von heterocyclisch subst. Formamidinyloxiden	6
2.1	Darstellung von Iminoestern und Charakterisierung	6
2.2	Darstellung von Nitronen	8
2.3	Darstellung der Formamidinyloxide und Analyse der ESR-Spektren	11
2.4	Interpretation der ESR-Daten	16
3.	Zusammenfassung	22
4.	Darstellung von tert.-Butyl-heteroaryl-aminylloxiden	23
5.	Diskussion der ESR-Spektren der tert.-Butyl-heteroarylaminyloxide	33
6.	Darstellung von Heteroaryl-phenyl-aminylloxiden	44
7.	Analyse der ESR-Spektren der Heteroaryl-phenylaminyloxide	46
8.	Versuche zur Darstellung von weiteren heteroaromatisch subst. Aminylloxiden	52
9.	Vergleich der Kopplungskonstanten verschiedener heteroaromatisch subst. Aminyloxide	62
10.	Zusammenfassung	66
11.	Berechnung von Spindichten verschiedener Aminyloxide	70

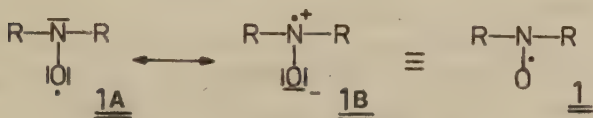
	Seite
Experimenteller Teil	75
Vorbemerkungen	75
12. Allgemeine Darstellung von Amidinyloxiden	76
13. Allgemeine Darstellung der heteroaroma- tisch substituierten Iminoester	77
14. Allgemeine Darstellung der Formamidin-N- oxide <u>9</u> , <u>10</u> , <u>12</u> , <u>70-78</u>	78
15. Darstellung von N ² -tert.-Butyl-N ¹ -3,5-di- methyl-4-pyridyl-N-oxid-formamidin-N ¹ - oxid <u>8</u>	78
16. Allgemeine Darstellung der Aminyloxide aus heteroaromatischen Halogenverbindungen und Hydroxylaminen	81
17. Darstellung von 4-Amino-chinazolin-3- oxid <u>14</u>	82
18. Allgemeine Darstellung von Aminyloxiden über Grignardverbindungen	82
19. Darstellung von 3,5-Di-tert.-butyl-phenyl- 2-pyridyl-aminyloxid <u>51</u>	84
20. Darstellung von 2-Pyridylaminyloxid <u>64</u>	84
21. 2,2'-Dipyridylaminyloxid <u>61</u>	85
22. 3,4'-Dipyridylaminyloxid <u>63</u>	85
23. 4,4'-Dipyridyl-N-oxid-aminyloxid <u>49</u>	86
24. Bestrahlung von 4-Nitrosopyridin-N-oxid in Gegenwart von Azoisobutan	86
25. Bestrahlung von 4-Nitrosopyridin-N-oxid in Gegenwart von Jod- und Nitrosoverbin- dungen	86

	Seite
26. Bestrahlung von Nitroverbindungen in Gegenwart von tert.-Butylperoxid	87
27. Allgemeine Darstellung von Aminyloxiden mit Amylnitrit aus heteroaromatischen Aminen in Gegenwart von Nitrosoverbindungen	88
28. Darstellung von N ¹ -tert.-Butyl-formamidinyl-N ¹ -oxid <u>46</u>	89
· Literaturverzeichnis	90

1.) Einleitung und Problemstellung

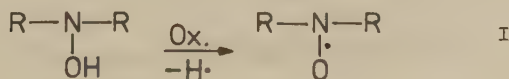
Auf dem Gebiet der ESR-Spektroskopie sind in den letzten Jahren eine große Zahl von Veröffentlichungen erschienen, die das starke Interesse auf diesem Gebiet verdeutlichen.

Besonders zahlreich sind dabei Publikationen über Aminyloxide. Allgemein lassen sich diese Radikale durch die beiden Grenzformeln 1A und 1B beschreiben.



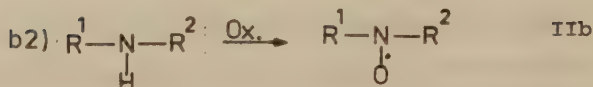
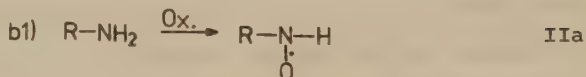
Aus der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons resultiert ein Energiegewinn von etwa 30 kcal/Mol¹⁾. Einige dieser Radikale sind so stabil, daß sie sich sogar in Substanz isolieren lassen^{2) 3) 4)}. Bei den bisher untersuchten Radikalen handelt es sich meistens um alkyl- oder aryl-substituierte Radikale⁵⁾. Die Radikale können durch verschiedene Methoden dargestellt werden. Die wichtigsten Methoden sind im folgenden kurz wiedergegeben.

a) Oxidation von Hydroxylaminen



Die Hydroxylamine können nach bekannter Darstellungsmethoden hergestellt werden.

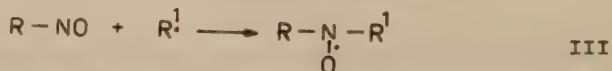
b) Oxidation von Aminen



Die Oxidation von mono- und di-substituierten Aminen erfolgt z. B. durch $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaWO}_4$, verschiedene Persäuren und andere Oxidationsmittel.

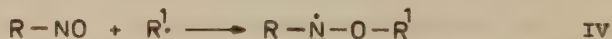
c) Abfangen von Radikalen durch

cl) Nitrosoverbindungen^{6),7),8),10),11)}

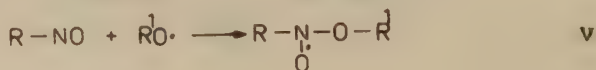


Energiereiche Radikale $\text{R}^1 \cdot$, die z. B. bei Bestrahlung mit UV-Licht aus Jodverbindungen, Peroxiden, Azoverbindungen, Nitrosoverbindungen oder anderen leicht in Radikale zerfallenden Verbindungen gebildet werden, reagieren mit Nitrosoverbindungen zu Aminyloxiden.

In manchen Fällen entstehen jedoch auch Alkoxyaminylnitrosoverbindungen^{12),13),14)}

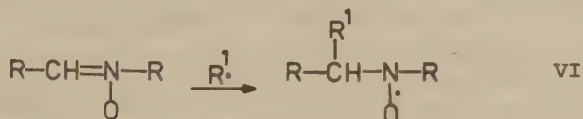


bzw. Alkoxyaminylnitrosooxide^{15),16),17),18)}



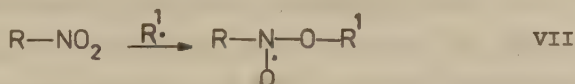
c2) Nitrone

Neben den Nitrosoverbindungen eignen sich auch besonders Nitrone zum Abfangen von Radikalen, da auch hier stabile Aminyloxide entstehen^{19) 20) 21) 22) 23) 24) 25)}.



c3) Nitroverbindungen

In einigen Untersuchungen sind Nitroverbindungen als spintrap eingesetzt worden²⁶⁾.



Hierbei entstehen als Primär-Radikale Alkoxyaminyl-oxide, die häufig in weitere Radikale zerfallen.

Aus den Kopplungskonstanten der ESR-Spektren läßt sich halbquantitativ die Spindichte an den jeweiligen Atomen berechnen.

Ganz allgemein gilt folgende Beziehung:

$$a = \frac{8\pi \cdot \mu_k}{J \cdot J_k} |\psi_0|^2 \quad \begin{array}{l} \mu_k : \text{mag. Moment} \\ J_k : \text{Kernspin} \\ \psi_0 : \text{Wellenfunk. des Elektrons} \end{array} \quad \text{VIII}$$

Für die Berechnung der Spindichte am Kohlenstoffatom, die mit der entsprechenden Protonenkopplungskonstanten korreliert ist, wurde von McConnell²⁷⁾ folgende Beziehung aufgestellt:

$$a = Q_{CH}^H \cdot \rho_C^\pi \quad \begin{array}{l} Q: \text{Wechselwirkungskonst.} \\ \rho: \text{Spindichte} \end{array} \quad \text{IX}$$

Bei der Berechnung der Spindichte an Stickstoffatomen muß die durch die Nachbaratome zusätzlich induzierte Spindichte berücksichtigt werden. Für die Aminyloxidgruppe gilt daher allgemein:²⁸⁾

$$a_N^N = Q_N^N \cdot \rho_N^\pi + Q_{ON}^N \cdot \rho_O^\pi + Q_{CN}^N \cdot \rho_C^\pi \quad \text{IXa}$$

Das Glied $Q_{CN}^N \cdot \rho_N^\pi$ ist im allgemeinen vernachlässigbar klein.

Für die Berechnung der Spindichten von aromatischen Ring-stickstoffen soll die vereinfachte Beziehung:

$$a_N^N \approx Q_N^N \cdot \rho_N^\pi \quad \text{IXb}$$

angewandt werden (siehe S 70 ff.).

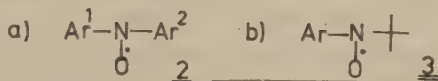
Zur Charakterisierung der Radikaltypen ist neben der ESR-Hyperfeinaufspaltung und der Zahl der Linien auch noch der g-Faktor notwendig.

Der g-Faktor ist eine dimensionslose Proportionalitätskonstante, die aus folgender Gleichung erhalten wird:²⁹⁾

$$\Delta E = g \beta H \quad \text{X}$$

ΔE ist die Energiedifferenz der beiden Spinzustände eines ungepaarten Elektrons, β ist das Bohrsche Magneton und H die Feldstärke des angelegten Magnetfeldes.

Besonders gut waren bisher Aminyloxide der folgenden Struktur untersucht worden:



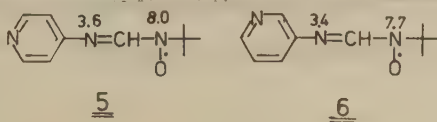
Eine stärkere Delokalisierungsmöglichkeit ergibt sich für das ungepaarte Elektron in Amidinyloxiden der allgemeinen Struktur 4, die besonders von H.G. Aurich^{30) 31) 32) 32a) 32b)} untersucht worden sind. Wie sich zeigte, findet dabei eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das ganze Molekül statt.



Das Ziel dieser Arbeit war es nun, in 2, 3 und 4 die Arylreste durch heteroaromatische Substituenten zu ersetzen. Dabei waren Veränderungen der Kopplungskonstanten zu erwarten, die eine Aussage über den Einfluß von Heteroatomen in substituierten Heteroaromaten auf die Spindichteverteilung ermöglichen sollten.

Der erste Teil beschäftigt sich mit der Darstellung und Untersuchung der Amidinyloxide mit heteroaromatischen Substituenten, während im zweiten Teil Aminyloxide der Struktur 2 bzw. 3 mit substituierten Heteroaromaten untersucht werden.

In der Reihe der Amidinyloxide wurde bisher erst das N¹-tert.-Butyl-N²-4-pyridyl-formamidinyl-N¹-oxid und das N¹-tert.-Butyl-N²-3-pyridyl-formamidinyl-N¹-oxid von K. Kabs³³⁾ synthetisiert, wobei allerdings nur die beiden großen Stickstoffkopplungskonstanten angegeben worden sind.



2.) Darstellung von heterocyclisch subst. Formamidinyloxiden

Die Amidinyloxide wurden allgemein durch Oxidation aus den entsprechenden Nitronen dargestellt. Die Nitrone wurden durch Umsetzung von N-heterocyclisch substituierten Iminoestern mit Hydroxylaminen erhalten.

2.1) Darstellung von Iminoestern und Charakterisierung

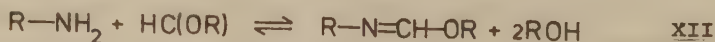
Die Iminoester ³⁴⁾ wurden durch Umsetzung von Aminen mit Orthoameisensäureester erhalten.



Das Amin wird mit dem Orthoester 1 bis 2 Stunden im allgemeinen am Rückfluß gekocht. Dabei erhält man in einigen Fällen bereits in der Siedehitze einen Niederschlag, der häufig das entsprechende Amidin darstellt und abgetrennt wird.

Der Iminoester kann zur Reinigung entweder destilliert oder umkristallisiert werden.

Die Bildung des Iminoesters verläuft über folgende Gleichgewichtsreaktionen: ³⁵⁾



Da es sich hier um Gleichgewichtsreaktionen handelt, kann man die Reaktion durch einen großen Ueberschuß an Orthoester in Richtung des Iminoesters verschieben.

Die IR-Spektren der Iminoester zeigen eine charakteristische Bande zwischen 1.600 cm^{-1} und 1.700 cm^{-1} , die der C=N-Schwingung zuzuordnen ist.

Wegen der Schwerlöslichkeit einiger Iminoester in den gebräuchlichen Lösungsmitteln konnten nur zum Teil brauchbare NMR-Spektren aufgenommen werden. Als Beispiel ist hier das Spektrum von N-Thiazol-2-formimidsäuremethylester wiedergegeben.



Abb. 1 NMR-Spektrum von N-Thiazol-2-formimidsäuremethylester

Das NMR-Spektrum des Iminoesters zeigt bei 3,56 ppm das Signal der Methylprotonen. Die beiden Dubletts bei 6,65 ppm und 7,35 ppm können den beiden Thiazolprotonen zugeordnet werden. Durch die Kopplung erscheinen die Signale der beiden Protonen als Dubletts. Wegen der schwächeren Abschirmung, die durch den Stickstoff hervorgerufen wird, kann das Dublett bei 7,35 ppm dem Proton in Nachbarstellung zum Thiazolstickstoffatom zugeordnet werden.

Das Signal des Azomethinprotons liegt bei 8,35 ppm. Die-

ses Proton besitzt die geringste Abschirmung und erscheint deshalb bei niedrigstem Feld.

2.2) Darstellung von Nitronen

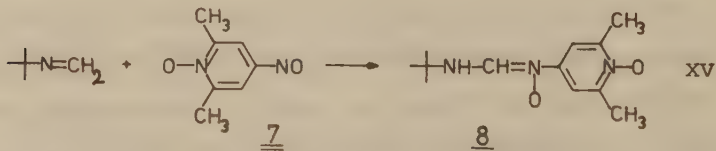
Die Nitrone ^{36) 37)} wurden durch Umsetzung der Iminoester mit Hydroxylaminen erhalten. (s. exp. Teil Tabelle 7)



Die Reaktionen wurden in Äthanol und n-Propanol ausgeführt.

Die Bildung der Nitrone konnte durch einen tiefblauen Komplex mit FeCl₃ nachgewiesen werden. Dazu wurde von Zeit zu Zeit aus der Reaktionslösung eine Probe entnommen und mit FeCl₃ versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Alkohol abgezogen und das Nitron aus Alkohol/Petroläther umkristallisiert.

In einem Fall konnte ein Nitron mit einem heteroaromatischen Rest am Aminyloxidstickstoff durch Umsetzung von tert.-Butyl-methylenamin mit der Nitrosoverbindung 7 erhalten werden. ³⁸⁾



Die Reaktion, die in Äther ausgeführt wurde, verlief relativ schnell. Schon nach wenigen Minuten verschwand

die grüne Farbe der Nitrosoverbindung und es fiel ein gelb-orange-farbener Niederschlag aus, der abgesaugt wurde. Nitrone sind stabile Verbindungen, die im allgemeinen farblos sind. Nur das Nitron 8 und das N²-3-Amino-1,2,4-triazinyl-N¹-tert.-butyl-formamidin-N¹-oxid 9 sind intensiv gelb bzw. gelb-orange gefärbt.

Zur Charakterisierung wurden CHN-Analysen durchgeführt, sowie Massenspektren und NMR-Spektren aufgenommen.

Die Massenspektren der Nitrone zeigen in allen Fällen ein m/e-16-Signal, das für Nitrone charakteristisch ist und durch die Abspaltung des Sauerstoffs hervorgerufen wird ³⁹⁾. Ein zweiter charakteristischer Peak m/e-56, tritt bei allen Nitronen mit R:tert.-Butyl auf. Dieser Peak ist auf die Abspaltung von Isobutylen zurückzuführen. Als Beispiel der NMR-Spektren ist hier das Spektrum von N¹-tert.-Butyl-N²-2-thiazolyl-formamidin-N¹-oxid 10 wiedergegeben.

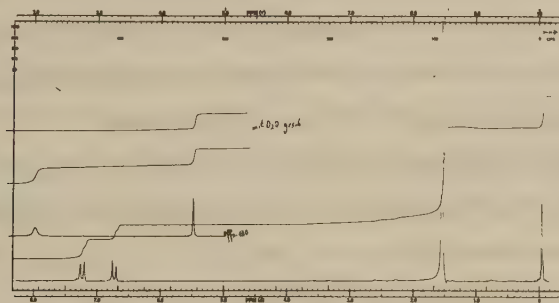
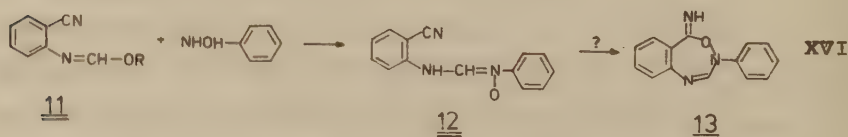


Abb. 2 NMR-Spektrum von 10

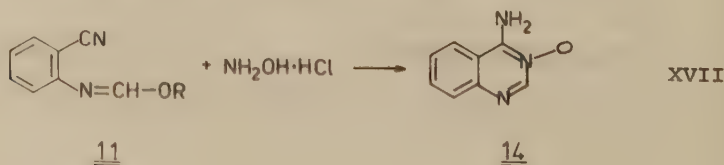
Das Signal der tert.-Butylprotonen liegt bei 1,58 ppm. Die tert.-Butylprotonen der übrigen Nitrone liegen bei ähnlichem Feld. Die Signale der beiden Thiazolprotonen erscheinen bei 6,75 ppm und 7,25 ppm auch hier als Dubletts, das Proton des Azomethinkohlenstoffatoms bei 8,4 ppm und das N-H-Proton, mit der geringsten Abschirmung bei 10,9 ppm.

Ein etwas anderer Verlauf der Reaktion XIV war bei der Umsetzung des nitril-substituierten N-Phenyl-iminoesters 11 mit Phenylhydroxylamin denkbar.

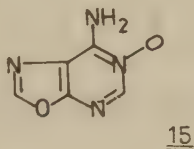


Hier konnte nach der Bildung des Nitrons 12 ein Angriff des Sauerstoffes an dem Nitril-Kohlenstoffatom stattfinden, was zu der Siebenring-Verbindung 13 führen sollte. Die Reaktion konnte jedoch nicht beobachtet werden. Es wurde ausschließlich das Nitron 12 erhalten.

Eine cyclisierte Verbindung konnte dagegen bei der Umsetzung des Iminoesters 11 mit Hydroxylamin-hydrochlorid nach einer Reaktion von Y. Ohtsuka ⁴⁰⁾ erhalten werden.



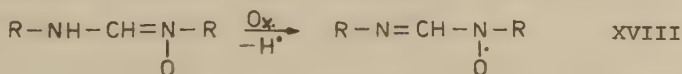
Die Reaktion wird in wässriger Lösung bei ungefähr 0°C in Gegenwart von NaOH durchgeführt. Nach kurzer Zeit erhält man einen weißen Niederschlag, der nach weiteren 15-minütigem Rühren abgesaugt werden kann. Das N-Oxid 14 läßt sich aus H₂O umkristallisieren. Auf dem gleichen Weg wurde auch die Verbindung 15 dargestellt, die bereits von Y.Ohtsuka beschrieben ist.



Die Verbindungen 14 und 15 wurden durch CHN-Analysen identifiziert. Der Versuch, diese beiden Verbindungen durch Oxidation in stabile neutrale Radikale zu überführen, gelang jedoch nicht.

2.3) Darstellung der Formamidinyloxide und Analyse der ESR-Spektren

Die Amidinyloxide wurden durch Oxidation der Nitrone in Benzol, Äther und anderen Lösungsmitteln mit PbO₂, K₃Fe(CN)₆ oder auf elektrolytischem Wege erhalten. Die Lösungen der Radikale 5, 6 und 16-21 sind rot bis rotviolett gefärbt, während die übrigen Radikale nur eine schwache Färbung zeigten.



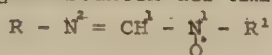
Die Radikale 5, 6, 16-22 sowie 25 und 26 sind in Lösung sehr stabil. Zum Teil konnte auch nach mehreren Wochen kaum eine

Abnahme der Radikalkonzentration festgestellt werden. Die ESR-Spektren der Amidinvloxide enthalten meist 7 Signalgruppen, die bei den einzelnen Radikalen verschieden gut aufgelöst sind. Die Anzahl von 7 Signalgruppen ergibt sich durch Aufspaltung des Aminyloxid-stickstoffes und des Azomethinstickstoffes in folgender Weise.



Die Kopplungskonstanten der einzelnen Radikale sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1 Kopplungskonstanten der Amidinyloxide (in Gauss)



R- R¹- a₁^N a₂^N a₁^H a₀^H a_m^H a_p^H a₀^N a_m^N a_p^N

<u>16</u>		t-Bu	8,24	3,5	1,45	0,89	-	0,89	-	-	-
<u>5</u>		t-Bu	7,75	3,4	1,1	0,75	0,4	-	-	-	0,75
<u>6</u>		t-Bu	7,7	3,4	1,2	0,86		0,86	-	0,34	-
<u>17</u>		t-Bu	7,3	3,4	1,25	0,95	0,32	0,7	0,95	-	-
<u>18</u>		t-Bu	7,45	3,3	-	-	-	-	-	-	-
<u>19</u>		t-Bu	7,25	3,15	0,75	-	-	0,75	0,75	-	-
<u>20</u>		t-Bu	7,35	3,3	-	-	-	-	-	-	-
<u>21</u>		t-Bu	6,7		-	-	-	-	-	-	-
<u>22</u>		t-Bu	6,6	3,05	1,1	-	-	0,9	0,5	-	-
<u>23</u>		t-Bu	7,8	3,8	-	-	-	-	-	-	-
<u>24</u>		t-Bu	6,9	3,15	-	-	-	-	-	-	-
<u>26</u>			6,75	2,67	1,75	1,4 0,7	0,63 0,35	1,4 0,7			
<u>27</u>	t-Bu		7,8	3,35 2,25	1,1	2,65					

Die ESR-Spektren der pyridin-substituierten Amidinyloxide zeigen die beste Auflösung. Mit zunehmender Zahl von Stickstoffen im Heterocyclus nimmt durch die Ueberlagerung der Linien die Auflösung ab, so daß in einigen Fällen die kleineren Kopplungskonstanten nicht mehr ablesbar sind.

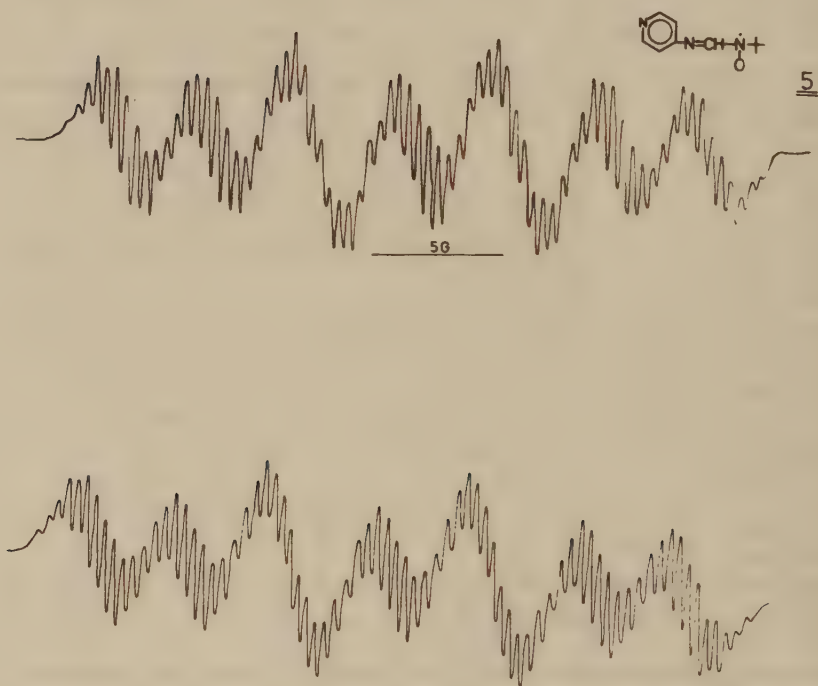


Abb. 3 ESR-Spektrum von 5 und Computersimulation

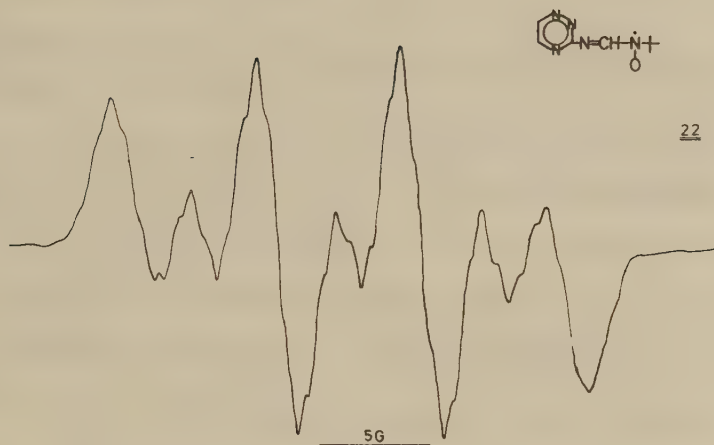
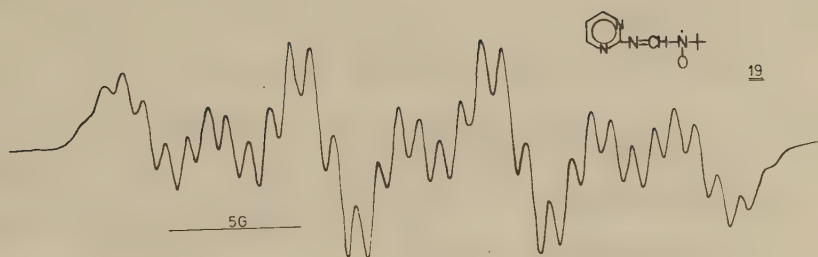


Abb. 4 ESR-Spektrum von 19 und 22

Aus allen ESR-Spektren läßt sich der Wert für a^N_1 ermitteln. a^N_2 läßt sich ebenfalls noch gut aus den Spektren

ablesen. Der Wert von a^N_2 entspricht dem Abstand der beiden ersten Liniengruppen.

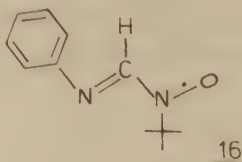
Im ESR-Spektrum von 5 kann man die m-Phenylprotonenkopplung aus dem Abstand der beiden äußersten Linien entnehmen. In allen genügend aufgelösten ESR-Spektren wurden für die heterocyclischen Stickstoffatome Kopplungen ermittelt, die den Protonenkopplungskonstanten an gleicher Stelle entsprechen. Die Kopplungskonstanten der Protonen und des Stickstoffatoms der Azomethingruppe sind gegenüber 16 nur geringfügig kleiner.

2.4) Interpretation der ESR-Daten

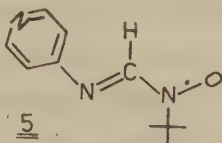
Wie man bei einem Vergleich von a^N_1 feststellen kann, zeigt sich deutlich, daß durch die Elektronen-akzeptorwirkung der heterocyclischen Stickstoffatome die Grenzformel 1A stärker begünstigt wird.

Der Stickstoff in der o-Position des Pyridinkernes in 17 verringert a^N_1 um etwa 1 G gegenüber 16. Der Einbau eines Stickstoffes in die m- oder p-Position erniedrigt a^N_1 dagegen nur um etwa 0,5 G. Bei dem Einbau eines zweiten Stickstoffatoms in die zweite o-Position konnte überraschender Weise festgestellt werden, daß dadurch keine weitere Erniedrigung von a^N_1 stattfindet.

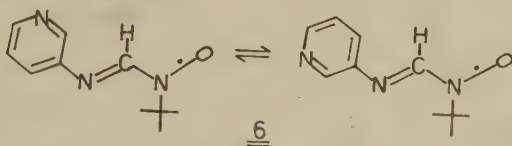
Diese Erscheinung läßt sich folgendermaßen erklären. Für das phenyl-substituierte Amidinvloxid ist folgende Konformation abgeleitet worden.^{41) 42)}



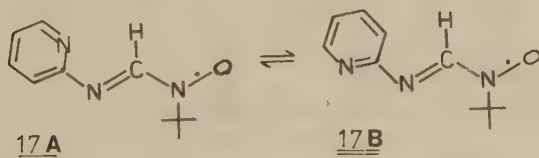
Für das o-pyridin-substituierte Radikal 5 kann man analog folgende Konformation ableiten:



Dagegen sind aber im Falle des m-pyridin-substituierten Radikals 6 durch Rotation um die C - N - Bindung zwei energetisch etwa gleich günstige Konformationen möglich.



Da die Rotation des Pyridinkernes in Bezug auf die ESR-Zeitskala aber relativ schnell stattfindet, entspricht der Einfluß auf a^N_1 dem aus beiden Konformationen resultierenden Mittelwert. Anders dagegen ist es, wenn ein Stickstoffatom in die o-Position eingebaut wird.



Hier ist aus sterischen und elektronischen Gründen wegen der Elektronenpaarabstoßung in 17B die Form 17A deutlich begünstigt. Während das erste heterocyclische Stickstoffatom in 17A die Kopplungskonstante a^N_1 ganz besonders stark erniedrigt, wird in 19 durch den Einbau des zweiten Stickstoffatoms in die

der Konformation 17B entsprechenden Position a^N ; nicht weiter beeinflusst. Der Einbau eines zweiten Stickstoffatoms in die m - oder p -Position macht sich dagegen in additiver Weise bemerkbar.

Beidefalls sind die beiden Stickstoffatome in m -Stellung, so ist ihre Elektronenakzeptoreffektung größenordnungsmäßig etwa doppelt so groß wie bei 2 mit einem Stickstoffatom in m -Stellung.

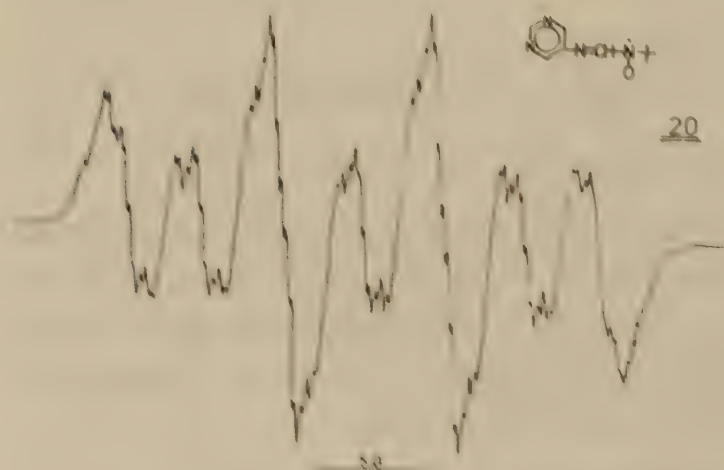
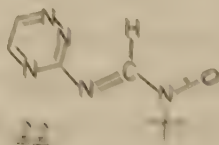


Abb. 5 ESR-Spektrum von 20

von m -nitro-substituierten Anilinderivaten 22



besitzt die große Stickstoffkernkonstante 6,6 G. Sie liegt damit in der Größenordnung von a^N des Radikals 21.

Auch hier hat der zweite o-Stickstoff keinen Einfluß auf $a_{N_1}^N$. Ein stärkerer Einfluß auf $a_{N_1}^N$ konnte bei dem Amidinyloxid mit einer N-Oxid-Gruppe im Pyridinkern erwartet werden. Hier waren zwei Effekte denkbar. Einmal könnte es zu einer stärkeren Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den heterocyclischen Ring kommen, andererseits aber durch die stärkere Elektronenakzeptorwirkung auch zu einer stärkeren Begünstigung der Grenzformel 1A. Der experimentell ermittelte Wert von $a_{N_1}^N$ liegt bei 7,45 G und ist damit kleiner als im Falle des vergleichbaren Radikals 5.

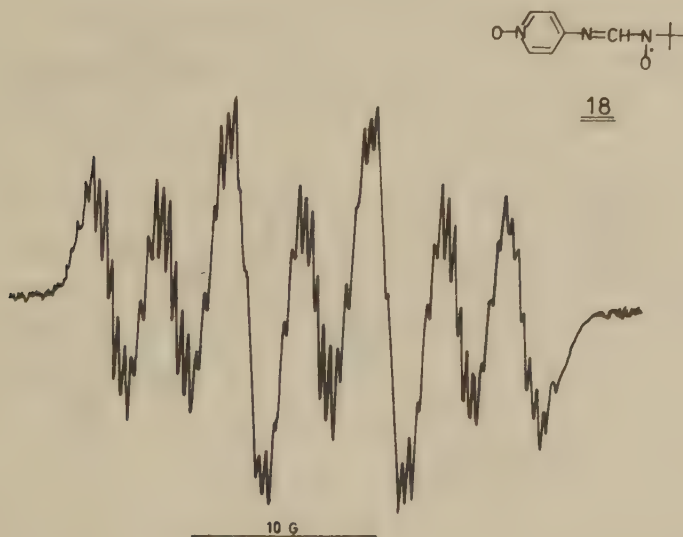
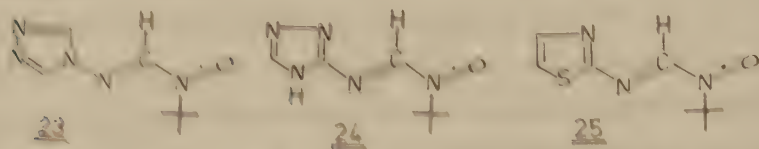


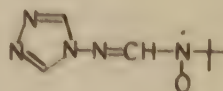
Abb. 6 ESR-Spektrum von 18

Der beobachtete Effekt ist nicht sehr groß, und wegen der nicht analysierten weiteren Feinaufspaltung des ESR-Spektrums, lassen sich auch keine Aussagen über eine eventuell erhöhte Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den heterocyclischen Ring machen.

in der Reihe der Azidoxylradikale mit einem heterocyclischen Ringring werden 3 Radikale hergestellt. Bei diesen 3 Radikalen



Konnte nur von 23 und 24 ein einheitliches ESR-Spektrum erhalten werden, während 25 bei der Oxidation des Nitrons bereits zerfällt. Die Lösungen der Radikale besitzen nur eine schwache Färbung.



23

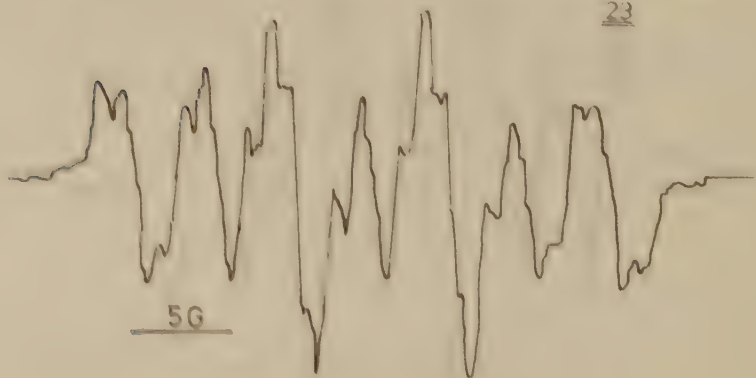
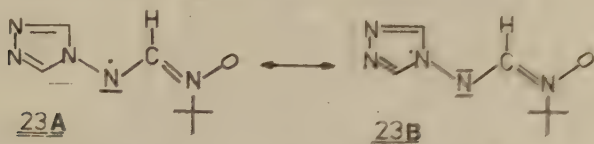


Abb. 7 ESR-Spektrum von 23

Für a^N , konnten bei 23 1,8 G und bei 24 0,9 G ermittelt werden, a^N , beträgt bei 23 1,8 G und bei 24 3,15 G.

Zusätzlich besitzen die beiden β -Stickstoffatome bei 23 einen geringeren Einfluß auf a^N , als die beiden α -Stick-

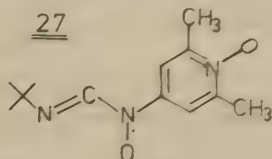
stoffatome in 24. Der relativ hohe Wert von 3,8 G für a_{N_2} bei 23 kann wohl auf die Nachbarschaft eines Stickstoffatoms zurückgeführt werden, das eine Delokalisierung in folgender Weise bedingt:



Durch die beiden Grenzformeln 23A und 23B ist eine größere Spindichte in diesem Molekülteil verständlich.

Das aus 12 dargestellte N²-o-Cyano-phenyl-N¹-phenyl-formamidinyl-N¹-oxid 26 entsprach in seinen Kopplungskonstanten der von H.G.Aurich³⁰⁾ dargestellten N¹-Phenyl-N²-cyanyl-formamidinyl-N¹-oxid.

Andere elektronische Verhältnisse waren dagegen bei dem Radikal 27 zu erwarten, das am Aminyloxid-stickstoff nicht eine tert.-Butylgruppe, sondern einen Pyridyl-N-oxid-kern trägt, während sich am Azomethinstickstoff eine tert.-Butylgruppe befindet.



Hier war eine stärkere Delokalisierung des ungesättigten Elektrons in den Pyridinkern denkbar als bei 12. Die Kopplungskonstanten betragen 7,8 G für a_{N_1} und 1,1 G für das Azomethinproton und 2,65 G für die o-Protonen des Pyridinkernes. Für die beiden Stickstoffe der Azomethingruppe und des Pyridinkernes findet man 2,25 G und 3,35 G, wobei die größere Kopplungskonstante dem Pyridinstickstoff zuzuordnen sein dürfte.

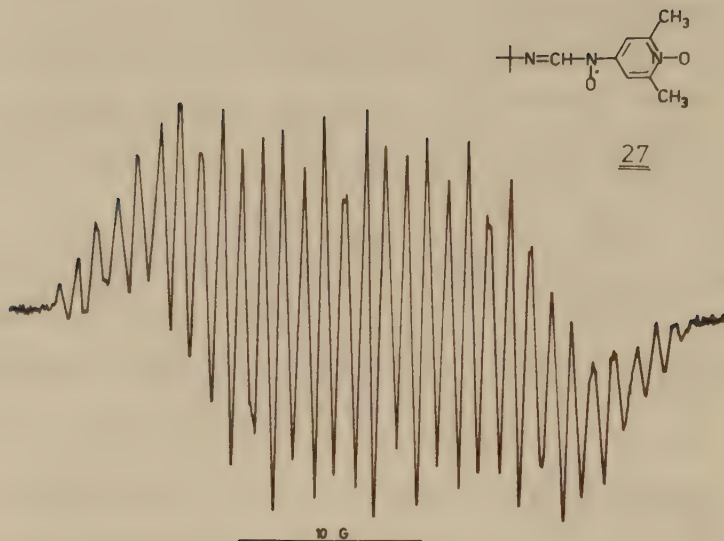


Abb. 8 ESR-Spektrum von 27

3.) Zusammenfassung

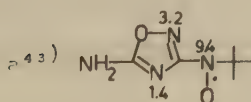
Bei den oben beschriebenen heterocyclisch-substituierten Amidinyloxiden konnte festgestellt werden, daß durch die Elektronenakzeptorwirkung der Stickstoffatome im Heterocyclus die Spindichteverteilung mehr in Richtung auf die Grenzformel 1A verschoben wird. Der erste o-Stickstoff, entsprechend der Konformation 17A, besitzt den größten Einfluß auf a^{N_1} mit ungefähr 1 G, während der m- und p-Stickstoff a^{N_1} nur um etwa 0,5 G erniedrigen. Dieser Effekt läßt sich durch die beschriebenen konformativen Anordnungen im Molekül erklären. Ueberraschend ist, daß der zweite Stickstoff in o-Position fast keinen Einfluß auf a^{N_1} besitzt, obgleich beide Ringstickstoffe die gleiche

Kopplungskonstante zeigen. Bei Heterocyclen mit mehreren Stickstoffatomen konnte eine additive Wirkung der einzelnen Stickstoffe festgestellt werden. Die Fünfringe mit mehreren Heteroatomen zeigen einen ähnlichen Effekt auf die Spindichtevertelung in Amidinyloxiden wie die Sechsringe mit mehreren Heteroatomen.

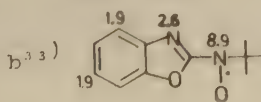
4.) Darstellung von tert.-Butyl-heteroaryl-aminyl-oxiden

Die heteroaromatischen Aminyloxide unterscheiden sich von den analogen Amidinyloxiden durch das Fehlen der Azomethin-gruppe. Dadurch sollte der Einfluß der Heteroaromaten auf a^N , noch größer werden. Für die Darstellung solcher Heteroaryl-aminyloxide mußten verschiedene in der Literatur bereits beschriebene Methoden angewandt werden. Das Problem bestand hier darin, für die Darstellung der einzelnen Radikale geeignete Methoden zu finden. In einigen Fällen gelang die Darstellung nur auf einem einzigen Weg, während andere Radikale auf verschiedenen Wegen dargestellt werden konnten.

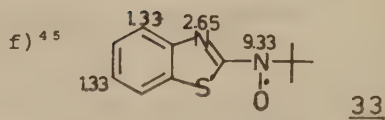
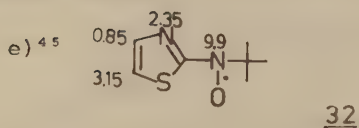
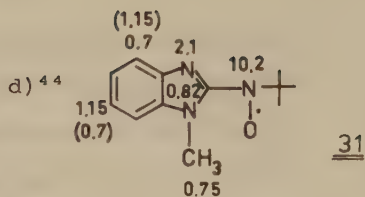
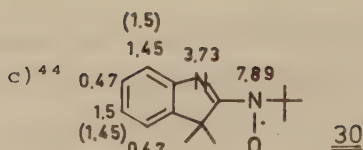
Schon vor Beginn und während der Durchführung dieser Arbeit sind eine Reihe von heteroaromatischen Aminyl-oxiden beschrieben worden, die im folgenden mit den jeweils angegebenen Kopplungsparametern wiedergegeben sind.



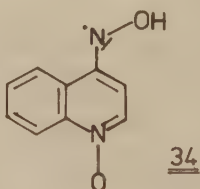
28



29



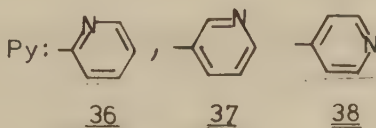
Außer diesen Aminyloxiden mit heteroaromatischen Fünfring-Systemen sind 1973 von A. W. Johnstone et al.⁴⁶⁾ auch einige der hier untersuchten Pyridyl-aminyloxide beschrieben worden. Die dort angegebenen ESR-Daten werden später noch diskutiert. Von N. Kataoka et al.^{47) 48)} ist 1967 ein Aminyl-radikal beschrieben worden, das ebenfalls hier erwähnt werden soll, da von mir ein ähnliches Radikal dargestellt worden ist. Das Radikal wurde durch Oxidation aus 4-Hydroxylamino-chinolin-N-oxid erhalten. Die Autoren geben für das Radikal folgende Struktur an:



mit den Kopplungskonstanten a^N : 5,9 G (2N) a^H_3 : 5,9 G, a^H_2 : 3,0 G, a^H_{NOH} : 1,5 G, $a^H_{5,6,7,8}$: 0,74 G, ($g = 2,0046$)

Als vorteilhaft zur Darstellung der Pyridylaminyloxide erwies sich die Umsetzung von Grignardverbindungen mit Nitroverbindungen. Rassat⁴⁹⁾ 50) 51) 52) und andere Autoren^{53) 54)} haben diese Methode zur Darstellung von Aminyloxiden bereits beschrieben.

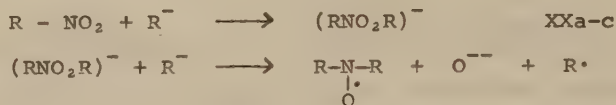
In analoger Weise wurde zum Vergleich das schon bekannte Phenyl-tert.-butyl-aminyloxid 35 und die drei Pyridyl-tert.butyl-aminyloxide 36, 37, und 38 durch Umgrignardierung aus der Ethylgrignardverbindung und anschließender Umsetzung mit 2-Methyl-2-nitropropan dargestellt^{54a) 54b) 54c)}.



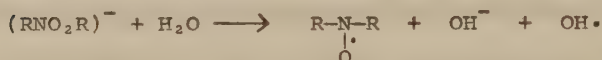
Die ätherische Lösung wird nach Beendigung der Reaktion mit Eis und NH_4Cl versetzt. Die Aetherphase wird über Na_2SO_4 getrocknet. Von dieser meist dunkelrot gefärbten Lösung wurde eine Probe ESR-spektroskopisch vermessen. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Lösung bereits ohne Oxidation das jeweilige Pyridyl-aminyloxid enthält. Eine zweite Probe, die vorher mit PbO_2 oxidiert wurde, zeigte im ESR-Spektrum das gleiche Radikal, nur in erheblich stärkerer Konzentration, was auf größere An-

teile an Pyridyl-tert.-butylhydroxylamin in der Lösung hinweist.

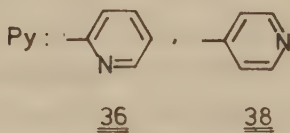
Rassat⁵¹⁾ schlägt für die Umsetzung folgenden Mechanismus vor:



oder durch Hydrolyse



Im Gegensatz zu Radikal 37 gelang die Darstellung von 36 und 38 auch durch eine Grignardreaktion in umgekehrtem Sinne.



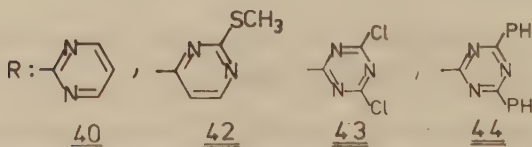
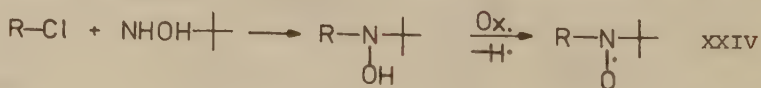
Die tert.-Butylgrignardverbindung wurde direkt aus 2-Methyl-2-brompropan und Magnesium in Äther dargestellt und mit Nitroverbindung umgesetzt. Die durch die Umsetzung mit 2- bzw. 4-Nitropyridin erhaltenen Reaktionslösungen enthielten auch hier bereits das entsprechende Pyridylaminyloxid 36 bzw. 38.

Grignardverbindung: Nitrosoverbindung durchgeführt.

Die Aufarbeitung der Lösung erfolgte wie bei den Umsetzungen mit 2-Methyl-2-nitro-propan. Die Lösung enthielt ebenfalls zu geringen Anteilen das jeweilige Radikal, während zum größeren Teil das entsprechende Hydroxylamin in Lösung vorlag.

Die Anwendung der Grignardmethode ist auf einigermaßen stabile Radikale begrenzt. Eine weitere Schwierigkeit besteht auch in der geringen Zahl an heteroaromatischen Nitroverbindungen, von denen in der Reihe der Diazine bisher überhaupt nur das 5-Nitropyrimidin beschrieben ist, wie auch in der Darstellung von Grignardverbindungen der Di- und Triazinreihe.

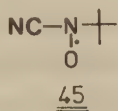
Eine andere Möglichkeit der Synthese von Aminyloxiden stellte die Umsetzung von Halogenheteroaromaten mit Hydroxylaminen und anschließender Oxidation der Substitutionsprodukte dar.



Nach dieser Methode konnten besonders substituierte Di- und Triazine umgesetzt werden, während unsubstituierte 4-Pyrimidinyl- und Triazinylaminylloxide nicht nachgewiesen werden konnten.

Die Pyridinhalogenide ließen sich selbst in Gegenwart von Aminen nicht mit dem tert.-Butylhydroxylamin umsetzen, weil ihre Reaktivität zu gering ist. Nur mit Phenylhydroxylamin gelang in einem Fall die Umsetzung, wie noch gezeigt wird. Die Reaktionen wurden in Äther ausgeführt, wobei die Halogenverbindungen in einem geringen Ueberschuß eingesetzt wurden. Die Lösungen standen 1 - 2 Tage bei Zimmertemperatur im Dunkeln. Meistens wurde dann ein kristalliner Niederschlag erhalten, der bei der Oxidation mit PbO_2 oder $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ das jeweilige Aminyloxid ergab.

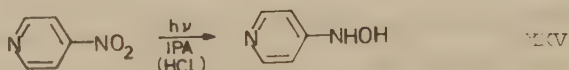
Eine Probe des Niederschlages aus dem Cyanurchlorid und tert.-Butylhydroxylamin wurde nach einigen Wochen noch einmal oxidiert. Dabei wurde jedoch ein anderes Radikal erhalten, das als N-Cyano-tert.-butyl-aminyloxid 45 identifiziert werden konnte.⁵⁷⁾



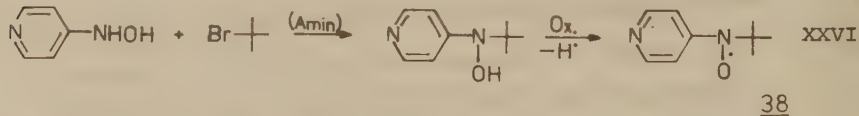
In einem Fall konnte die Reaktion XXII in umgekehrter Weise durchgeführt werden. Anstatt eines Halogenheteroaromaten mit tert.-Butylhydroxylamin wurde 4-Pyridylhydroxylamin mit 2-Methyl-2-brompropan umgesetzt.

Die Darstellung des Hydroxylamins erfolgte nach einer Vorschrift von Hata et al.⁵⁸⁾, die 4-Nitropyridin in Iso-

propanol in Gegenwart von wenig HCl ($\sim 10^{-2}$ Mol/l) bestrahlt. Dabei entsteht in guten Ausbeuten 4-Hydroxylaminopyridin.

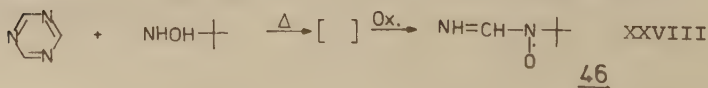
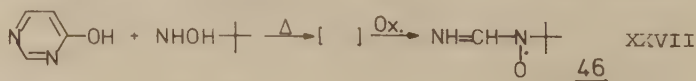


Die Umsetzung des Hydroxylamins mit 2-Methyl-2-brompropan erfolgte in Gegenwart von Triäthylamin in Athanol. Die Lösung wurde einige Tage stehen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle wurden mit PbO_2 oxidiert, wobei das Radikal 38 nachgewiesen werden konnte.



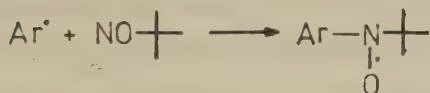
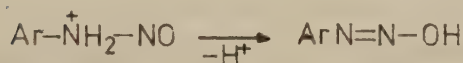
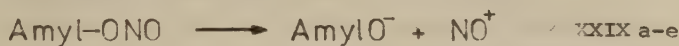
Einer weiteren Anwendung der Reaktion XXVI stand die geringe Zahl an bisher bekannten heteroaromatischen Hydroxylaminen im Wege. ^{59) 60) 61) 62) 63)}

Auch Versuche, das reaktive 4-Hydroxypyrimidin und das unsubstituierte Triazin mit tert.-Butylhydroxylamin bzw. seinem Hydrochlorid umzusetzen, ergaben nicht die entsprechenden Aminyloxide. Allerdings konnte in beiden Reaktionen ein bereits von J. Trösken ⁶⁴⁾ dargestelltes Amidinyloxid 46 erhalten werden.

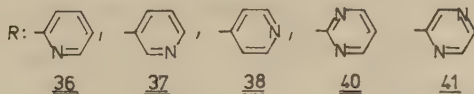
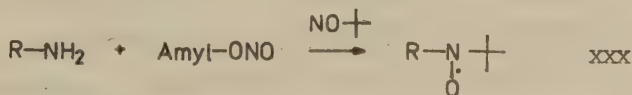


In beiden Fällen wurde das Gemisch kurz erhitzt und das Reaktionsprodukt anschließend mit $K_3Fe(CN)_6$ oxidiert.

Eine weitere Darstellungsmethode ist die von A. W. Johnstone angewandte Umsetzung von aromatischen Aminen mit Amylnitrit in Gegenwart von 2-Methyl-2-nitrosopropan. Man erhält bei dieser Reaktion sofort Radikale. Die Reaktion verläuft über folgende Zwischenstufen.



Auf diesem Wege wurden von A. W. Johnstone unter anderem auch die drei Pyridylradikale 36, 37 und 38 und das 2-Pyrimidinylradikal 40 dargestellt.



Außer den vier bereits dargestellten Radikalen konnte auf diesem Wege auch noch das Pyrazinylaminyloxid 41 erhalten werden. Das Radikal ist allerdings nur etwa 10 - 15 min. stabil. Danach wird in steigenden Konzentrationen Di-tert.-butylaminyloxid gebildet, neben immer geringeren Konzentrationen an 41.

Nach dieser Methode erhält man allerdings meistens verschieden große Anteile an Di-tert.-butylaminyloxid von vornherein, wenn man nicht unter völligem Ausschluß von Licht arbeitet.

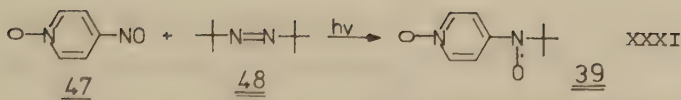
Diese Methode ließ sich auf heteroaromatische Fünfring-Systeme nicht mit Erfolg anwenden.

Mit Nitrosobenzol anstelle von 2-Methyl-2-nitrosoopropan konnten nur wenige Radikale erhalten werden. Häufig entsteht im wesentlichen nur Diphenylaminyloxid und in geringeren Konzentrationen das gesuchte Aminyloxid.

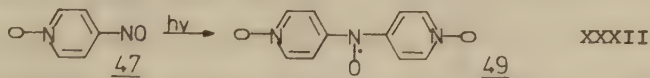
Außer diesen mehr "klassischen" Methoden wurde auch eine Reaktion aus der Photochemie angewandt.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, können Nitrosoverbindungen als spintrap auch für photolytische oder auf anderem Wege erzeugte Radikale eingesetzt werden.

In analoger Weise wurde hier das leicht zugängliche 4-Nitrosopyridin-N-oxid 47 mit Azoisobutan 48 bei 20° in Benzol oder Äther 2 - 3 min in Abwesenheit von Sauerstoff bestrahlt. Das erwartete Radikal 39 konnte nach mehreren Tagen ESR-spektroskopisch identifiziert werden. Unmittelbar nach der Bestrahlung war das ESR-Signal nicht weiter aufgelöst.



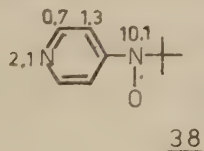
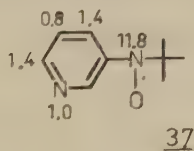
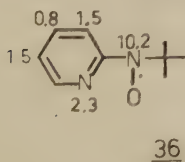
Bei Bestrahlung von 4-Nitrosopyridin-N-oxid 47 ohne Zusatz von 48 wurde erwartungsgemäß das Radikal 49 erhalten.



Weitere Methoden zur Darstellung von Aminyloxiden werden bei den heteroaromatischen Phenylaminyloxiden und bei den di-heteroaromatischen Aminyloxiden diskutiert.

5.) Diskussion der ESR-Spektren der tert.-Butyl-heteroarylaminyl-oxide

Der Ausgangspunkt für die Analyse der ESR-Spektren der Heteroarylaminyl-oxide war die Feststellung, daß die Kopplungskonstanten der ortho- und para-Protonen stets etwas größer sind als die der Stickstoffatome in gleicher Position. Dadurch unterscheiden sie sich von den Amidinyl-oxiden, bei denen die Kopplungskonstante eines Stickstoffatoms etwa dem Wert eines Protons an gleicher Stelle entspricht. Im Widerspruch zu diesem Befund stehen die von A. W. Johnstone⁴⁶⁾ angegebenen ESR-Daten der drei Pyridylaminyl-oxide. Der Autor gibt folgende Kopplungskonstanten an:



Vergleicht man diese Werte mit den hier gefundenen Werten, so stellt man fest, daß Johnstone den ortho- und para-Protonen kleinere Kopplungskonstanten zuordnet als den ortho- und para-Stickstoffatomen.

Das mit diesen Werten rekonstruierte Spektrum enthält zwar die richtige Zahl an Linien, aber bei genauerer Betrachtung fällt auf, daß die Intensitäten einzelner Signale doch zu stark von dem Originalspektrum abweichen.

Rekonstruiert man dagegen das Spektrum mit den von mir angeführten Werten, so erhält man eine Rekonstruktion, die auch in den Intensitäten der einzelnen Signale sehr viel besser mit dem Originalspektrum übereinstimmt.

In der Abb. 9 ist das ESR-Spektrum von 36 mit den Rekonstruktionen aus den von Johnstone (Rek.I) und den hier gefundenen Werten (Rek.II) wiedergegeben.

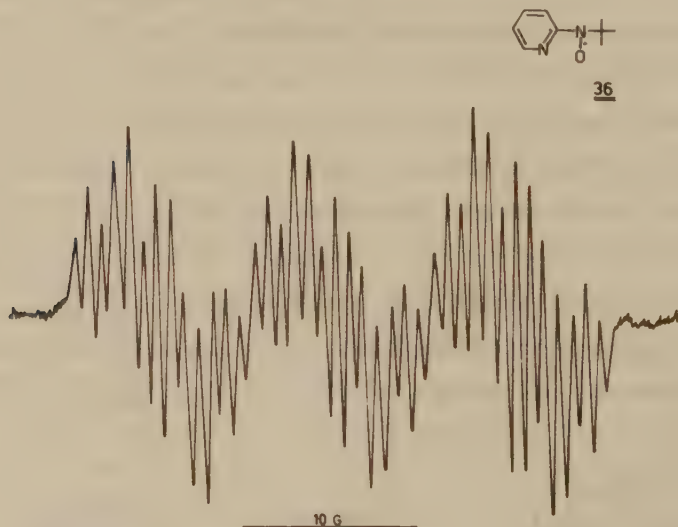


Abb. 9 ESR-Spektrum von 36

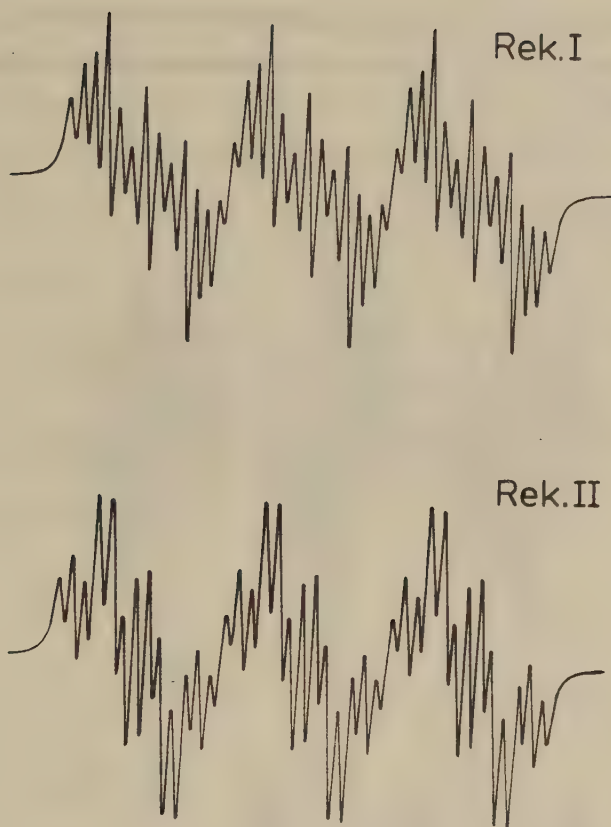
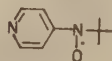


Abb. 9a Computersimulationen von 36 (A.W. Johnstone Rek. I,
H.Lumpe, Rek.II)

In ganz ähnlicher Weise ließen sich auch die von mir aufgenommenen ESR-Spektren der Pyridyl-aminyloxide 37 und 38 mit den in Tabelle 2 aufgeführten Kopplungskonstanten befriedigend rekonstruieren. Für das Pyrimidinyl-aminyloxid 39 hatte

Johnstone nur den Wert für $a_{N_1}^N$ angegeben. Ich konnte auch in diesem Falle ein sehr gut aufgelöstes ESR-Spektrum erhalten, das die Ermittlung aller Kopplungskonstanten gestattete.



38

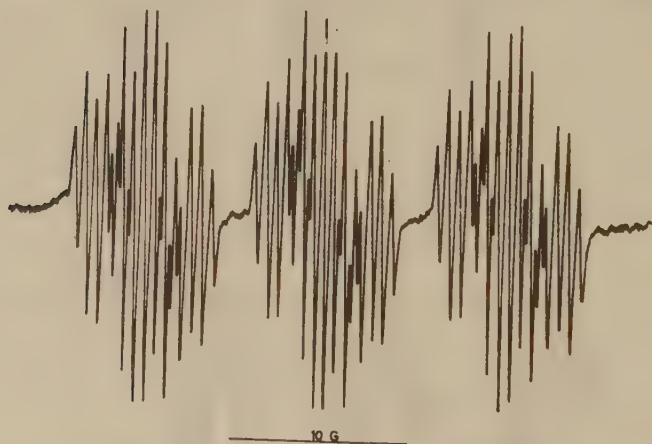
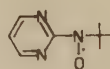


Abb. 10 ESR-Spektrum von 38



40

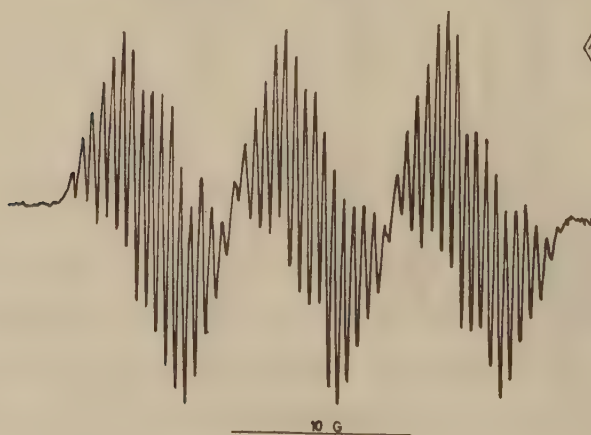


Abb. 11 ESR-Spektrum von 40

Auch hier wird die Zuordnung durch die Analyse des weiter vereinfachten ESR-Spektrums von 42 weiter abgestützt. Hier ergaben sich ebenso wie für 40 Kopplungskonstanten von 1,2 G für die beiden Heterostickstoffatome, während für das o-Proton ein Wert von 2,4 G gefunden wurde. Die Kopplung des m-Protons wurde in diesem Falle nicht mehr aufgelöst. Ein etwas verringerter Wert ($a^N = 0,9 \text{ G}$) wird für die drei heterocyclischen Stickstoffatome im Triazinylaminyloxid 44 gefunden. Auch hierdurch wird eindeutig gezeigt, daß die Ringstickstoffatome nicht größere, sondern kleinere Kopplungskonstanten besitzen als ortho- und para-Protonen.

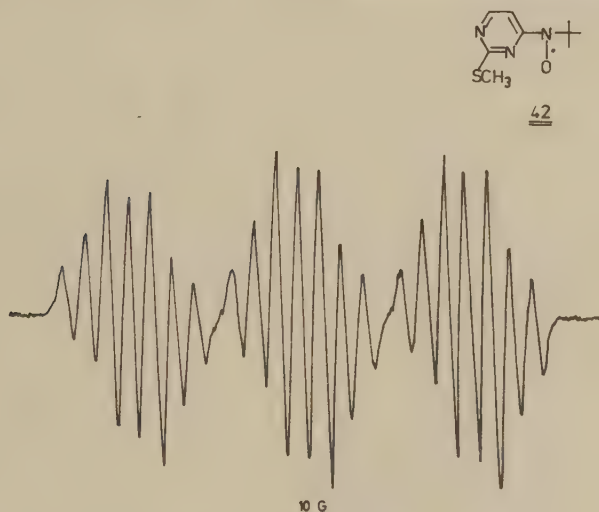


Abb. 12 ESR-Spektrum von 42

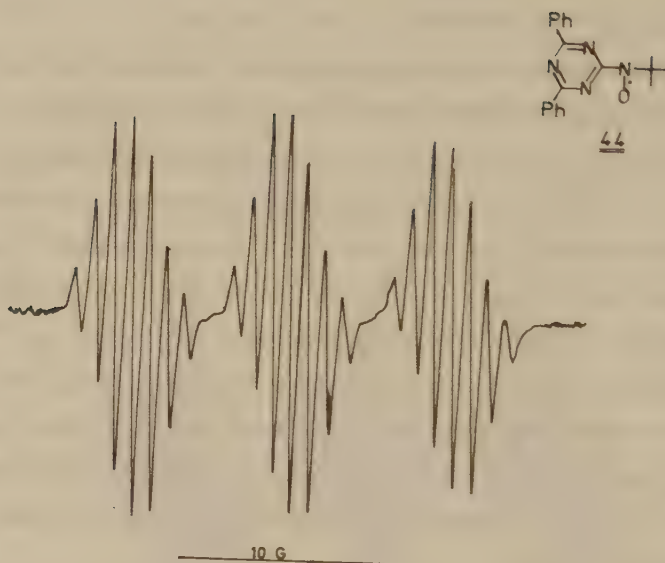


Abb. 13 ESR-Spektrum von 44

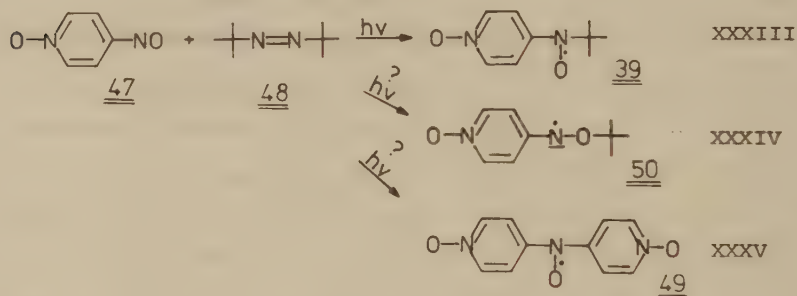
Tabelle 2 Kopplungskonstanten der Aminyloxide (in Gauss)

		$R - \overset{N}{\underset{O}{\parallel}} +$						
	R-	$a_{N_1}^N$	$a_{N_2}^N$	$a_{H_O}^H$	$a_{H_M}^H$	$a_{H_P}^H$	g-Faktor	Darstell. methode
<u>35</u>		12,3		2,05	1,0	2,05		
<u>36</u>		9,7	1,4	1,8	1,0	2,4	2,0058	A,B,F
<u>37</u>		11,5	0,8	1,8	1,0	2,1	2,0058	B
<u>38</u>		10,2	1,28	2,2	0,65	-	2,0059	A,B,E,F
<u>39</u>		9,3	2,3	2,7	1,4	-	2,0060	G
<u>40</u>		8,7	1,2	-	0,6	2,2	2,0061	C,D,F
<u>41</u>		9,0	1,55 0,8	2,3	0,8	2,33	2,0061	C,F
<u>42</u>		9,1	1,2(2N)	2,4	-	-	2,0061	D
<u>43</u>		7,84	0,76(1N) 0,93(2N)	-	-	-	2,0065	D
<u>44</u>		7,8	0,91(3N)	-	-	-	2,0065	D
<u>45</u>	NC-	8,1	1,25	-	-	-	2,0064	R
<u>46</u>	NH=CH-	9,0	2,9	5,5	-	-		R

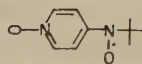
A) $Ar^{\text{Het}} - \text{MgBr} + \text{NO}_2 - \text{R}$, B) $Ar^{\text{Het}} - \text{NO}_2 + \text{BrMg} +$, C) $Ar^{\text{Het}} - \text{MgBr} + \text{NO} - \text{R}$, D) $Ar^{\text{Het}} - \text{Cl} + \text{NHOH} - \text{R}$, E) $Ar^{\text{Het}} - \text{NHOH} + \text{Hal} - \text{R}$,
 F) $Ar^{\text{Het}} - \text{NH}_2 + \text{ONO} - \text{Amyl}$, G) $Ar^{\text{Het}} - \text{NO} + \text{N=N} +$, R) sonst.Reakt.

Die g-Faktoren der untersuchten Radikale liegen zwischen 2,0058 und 2,0064. Die Radikale mit einem Stickstoffatom im Heterocyclus besitzen den kleinsten g-Faktor. Mit steigender Zahl von Stickstoffatomen erhöht sich auch der g-Faktor. Die angegebenen g-Faktoren liegen alle in dem für Aminyloxide charakteristischen Bereich von etwa 2,0056 - 2,0066^{65) 66) 67)}.

Die Identifizierung des Radikals, das bei der Photolyse von 47 und 48 entstanden war, gestaltete sich schwieriger als bei den bisher untersuchten Radikalen. Neben der Bildung des Radikals 39 bietet sich alternativ die Entstehung eines Radikals 50 an.



Der g-Faktor von 2,0060 schließt allerdings ein Alkoxyaminylradikal 50 aus. Die Möglichkeit der Bildung des Radikals 49 bei der Reaktion XXXIII konnte durch die Darstellung dieses Radikals in Abwesenheit von 48 widerlegt werden. Das ESR-Spektrum von 49 unterscheidet sich ganz deutlich von dem ESR-Spektrum des Radikals 39. Damit erscheint die Zuordnung der Struktur 39 für das bei der Reaktion XXXIII erhaltene Radikal sinnvoll.



39

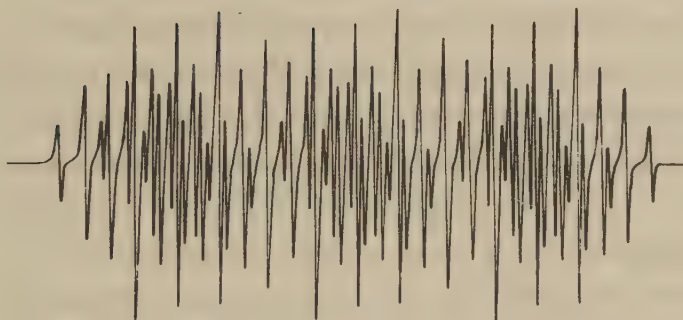
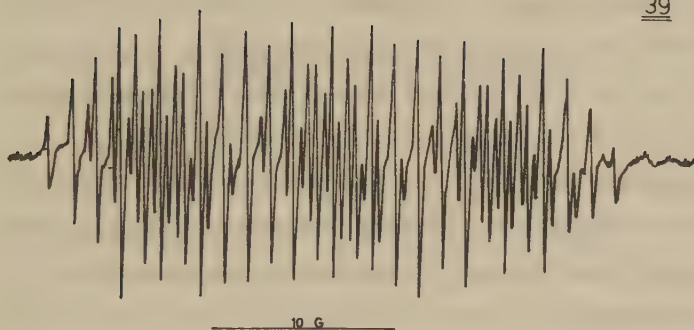


Abb. 14 ESR-Spektrum von 39 und Computersimulation

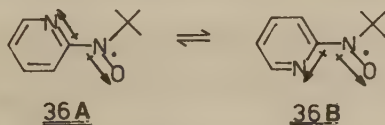
Vergleicht man a^N_1 bei den verschiedenen Radikalen in Tab.2, so stellt man fest, daß auch hier der 3-Pyridylrest den geringsten Einfluß auf a^N_1 hat. Er verringert a^N_1 nur um etwa 0,8 G gegenüber dem Phenyl-tert.-butylaminyloxid 35 während der 2-Pyridylrest a^N_1 um etwa 2,6 G und der 4-Pyridylrest a^N_1 um etwa 2,1 G erniedrigt. Mit dem Einbau eines weiteren Stickstoffatoms in die o- oder m- Position wird a^N_1 nochmal um 1 G bzw. 0,7 G erniedrigt. Schließt man unter gewissen Einschränkungen die substituierten Aminyloxide 42 , 43 und 44 in die Betrachtung mit ein, so findet man, daß der Stickstoff in p-Stellung bei 42 einen Einfluß auf a^N_1 in der Größenordnung des m-Stickstoffes hat.

Durch den Einbau des dritten Stickstoffatoms in 43 und 44 wird a^N_1 nochmal um 0,9 G erniedrigt.

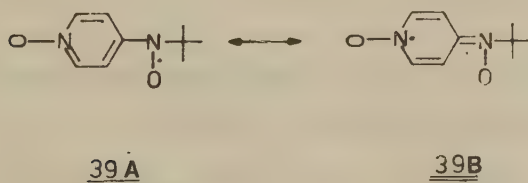
Ein ähnliches Verhalten kann auch für a^N_2 festgestellt werden. Mit zunehmender Zahl an Stickstoffatomen in den o- und p-Positionen verringert sich a^N_2 von 1,4 G bei 36 bis auf 0,91 G bei 44. Der geringere Wert von 0,76 G bei 43 ist sicher auf den Einfluß der beiden Cl-Atome zurückzuführen.

Die Verringerung von a^N_1 bei den Pyridyl-aminyloxiden entspricht der bereits bei den Amidinyloxiden gefundenen Reihenfolge von m < p < o - Stickstoff. Der Elektronen-akzeptoreinfluß des o-Stickstoffes ist allerdings erheblich größer geworden. Der Einbau eines zweiten Stickstoffes in die o-Position hat auch hier wie schon bei

den Amidinyloxiden einen viel kleineren Effekt als der Einbau des ersten Stickstoffatoms in die o-Position. Dies läßt sich auch hier auf konformative Anordnungen zurückführen. Der erste Stickstoff wird in der 36A entsprechenden Position eingebaut.



Diese Anordnung ist auf Grund der Dipolmomente begünstigt, während 36B eine ungünstigere Konformation besitzt, in der der Stickstoff einen geringeren Einfluß auf a^N_1 hat. Der Einbau eines dritten Stickstoffatoms in die p-Position bewirkt etwa die gleiche Erniedrigung wie der zweite Stickstoff in o-Position. Der Ersatz eines p-Stickstoffatoms durch eine p-N-Oxidgruppe in 39 hat einen deutlichen Einfluß auf die Spindichte Verteilung. Zwar liegt für 39 a^N_1 nur um 0,4 G unter dem Wert von 38, aber der Wert von a^N_2 ist um etwa 1 G größer, was die stärkere Delokalisierung des ungepaarten Elektrons entsprechend einem größeren Gewicht der Grenzformel 39B verdeutlicht.



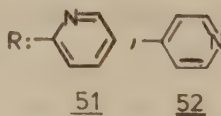
6.) Darstellung von Heteroarvl-phenyl-aminyloxiden

Weiterhin wurden Aminyloxide untersucht, die anstelle der tert.-Butylgruppe einen Phenylrest tragen.

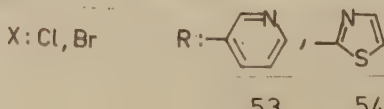
Zur Darstellung dieser in Tabelle 3 aufgeführten Radikale wurden außer den bereits erwähnten Methoden noch weitere angewandt.

Als eine geeignete Methode zur Darstellung der Phenylaminyloxide der Pyridinreihe erwies sich auch hier die Umsetzung der entsprechenden Grignardverbindungen mit Nitro- bzw. Nitrosoaromaten.

Da die ESR-Spektren der bei diesen Reaktionen erhaltenen Radikale sehr linienreich waren, wurden zur Vereinfachung Nitro- bzw. Nitrosobenzole mit tert.-Butylgruppen in 4 - oder 3,5 - Stellung eingesetzt. Auf diese Weise wurden die 2-Pyridyl-aryl- und 4- Pyridyl-aryl-aminyloxide 51 und 52 erhalten.

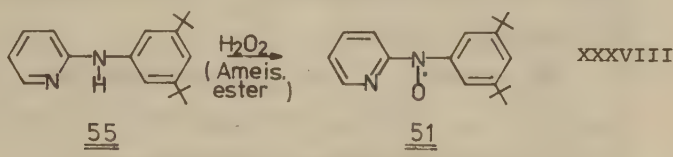


Das 3-Pyridyl-aminyloxid konnte besser durch die Umsetzung mit Nitrosobenzol dargestellt werden.



In analoger Weise wurde die Grignardverbindung des 2-Chlorthiazol mit 3,5-Di-tert.-butylnitrosobenzol umgesetzt. Um ausreichende Radikalkonzentrationen zu erreichen, wurde eine Probe der ätherischen Lösung mit PbO_2 oxidiert.

Eine andere Methode der Darstellung von heteroaromatischen Phenylaminyloxiden ist die Oxidation von aromatischen Aminen mit H_2O_2 in Gegenwart von etwas Ameisensäureester in einem Benzol/ H_2O -Gemisch⁶⁸⁾.

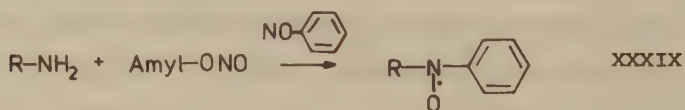


Die Lösung mit dem Amin 55 wurde einige Minuten auf etwa 80°C erwärmt, danach abgekühlt und eine Probe der Benzolphase ESR-spektroskopisch vermessen. Das Aminyloxid 51 konnte auch durch Oxidation von 55 mit Persäure in Gegenwart von Na_2CO_3 in Benzol/ H_2O erhalten werden.

Dazu wurde 55 in dem Benzol/ H_2O -Gemisch 1 - 2 min mit 3-Chlorperbenzoesäure und Na_2CO_3 geschüttelt und anschließend eine Probe der benzolischen Lösung vermessen. Das bei den verschiedenen Reaktionen erhaltene Radikal war einige Tage stabil. Andere heteroaromatische Phenylamine ließen sich nur schlecht auf diesem Wege zu den Aminyloxiden oxidieren. Ebenso konnten auch heteroaromatische tert.-Butylamine praktisch nicht zu den Aminyloxiden oxidiert werden. Die Darstellung von heteroaromatischen Phenylaminyloxiden gelang dagegen auch durch

die Umsetzung von Halogenheteroaromaten mit Phenylhydroxylamin. Auf diese Weise wurde 2-Brompyrimidin, Cyanurchlorid, Diphenylchlortriazin und auch das durch zwei Methoxygruppen desaktivierte 3,5-Dimethoxychlor-triazin mit Phenylhydroxylamin unter anschließender Oxidation zu den Aminyloxiden 56, 57, 58 und 59 umgewandelt. Da die Reaktivität des Phenylhydroxylamins größer ist als die des tert.-Butylhydroxylamins konnte sogar auch das 4-Brompyridin zu dem entsprechenden Aminyl-oxid umgesetzt werden.

Die Radikale 51 und 52 ließen sich auch durch die Umsetzung der jeweiligen Aminopyridine mit Amylnitrit in Gegenwart von Nitrosobenzol darstellen.



Allerdings war die Auflösung der ESR-Spektren der beiden Radikale nicht so gut wie bei den anderen Methoden, was auf die Anwesenheit geringer Anteile an Diphenylaminyl-oxid 60 zurückzuführen ist.

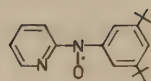
7.) Analyse der ESR-Spektren der Heteroaryl-phenyl-aminyl-oxide

In den meisten Fällen wurden gut aufgelöste ESR-Spektren erhalten, die sich mit den in der Tabelle 3 angegebenen Kopplungskonstanten befriedigend rekonstruieren lassen.

Tabelle 3 Kopplungskonst. heteroaromatisch subst. Phenylaminoxide (in Gauss)

		N_{a^1}	N_{a^2}	a^{aryl}	a^{Het}	g -Faktor	Darstell. methode
<u>50</u>		9,7	-	1,7(6H) 0,9(4H)		2,0056	
<u>51</u>		9,2	1,4	1,48(3H) 1,8(3H)	2,1(2H) 0,75(2H)	2,0057	C, F, H
<u>53</u>		9,55	0,8	1,8(3H)	1,8(3H) 0,9(1H)	2,0057	C
<u>52</u>		8,8	1,24	1,24(2H) 0,7(2H)	1,48(2H) 0,67(2H)	2,0058	A, D, F
<u>56</u>		7,75				2,0061	D
<u>57</u>		7,3					D
<u>58</u>		7,1	0,8	1,36(3H) 0,68(2H)		2,0064	D
<u>59</u>		7,13	0,75	1,28(3H) 0,64(2H)		2,0064	D
<u>54</u>		8,58	1,9	1,8(3H)	2,55(1H) 0,41(1H)		C

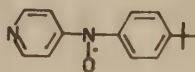
A, C, D, F siehe Tabelle 2 H) $Ar^{Het-NH-Ar^{Het}}$ + H_2O_2 (Persäure)



51



Abb. 15 ESR-Spektrum von 51



52



Abb. 16 ESR-Spektrum von 52

Die Radikale haben g-Faktoren von 2,0057 bis 2,0064, wobei die Triazinyl-phenylaminyloxide wiederum die größten g-Faktoren besitzen.

Bei einem Vergleich der experimentell ermittelten Kopplungsparameter sieht man, daß der Einfluß der heteroaromatischen Stickstoffatome geringer geworden ist. a^N_1 wird nur noch zwischen 0,15 G und 0,9 G bei den Pyridylaminyloxiden verringert. Dabei zeigt sich auch überraschenderweise, daß nicht der o-Stickstoff sondern der p-ständige Stickstoff den größten Einfluß auf a^N_1 ausübt, so daß man die Reihenfolge $m < o < p$ Position für die 3 Stickstoffe in der Pyridinreihe erhält (siehe Tabelle 3).

Ebenfalls überraschend ist, daß bei dem Einbau eines zweiten Stickstoffes in o-Position entgegen den bisherigen Beobachtungen a^N_1 stärker erniedrigt wird als beim Einbau des ersten Stickstoffatoms.

Der 2-Pyrimidinkern erniedrigt a^N_1 um etwa 2 G, während der 2-Pyridylrest nur eine Absenkung von 0,5 G bewirkt.

Der Einbau eines dritten Stickstoffatoms in die p-Position verringert a^N_1 noch einmal um etwa 0,4 - 0,6 G.

Der Stickstoff des Thiazolringes erniedrigt a^N_1 um etwa 1,1 G. Das entspricht ungefähr dem Einfluß eines p-ständigen Stickstoffes bei den Sechsring-heteroaromatischen Aminyloxiden.

Die Werte für a^N_2 liegen etwa bei den Werten, die für die analogen tert.-Butylaminyloxide gefunden worden sind. Die Abweichungen liegen unter 0,1 G. Nur das 2-Thiazolyl-aminyl-

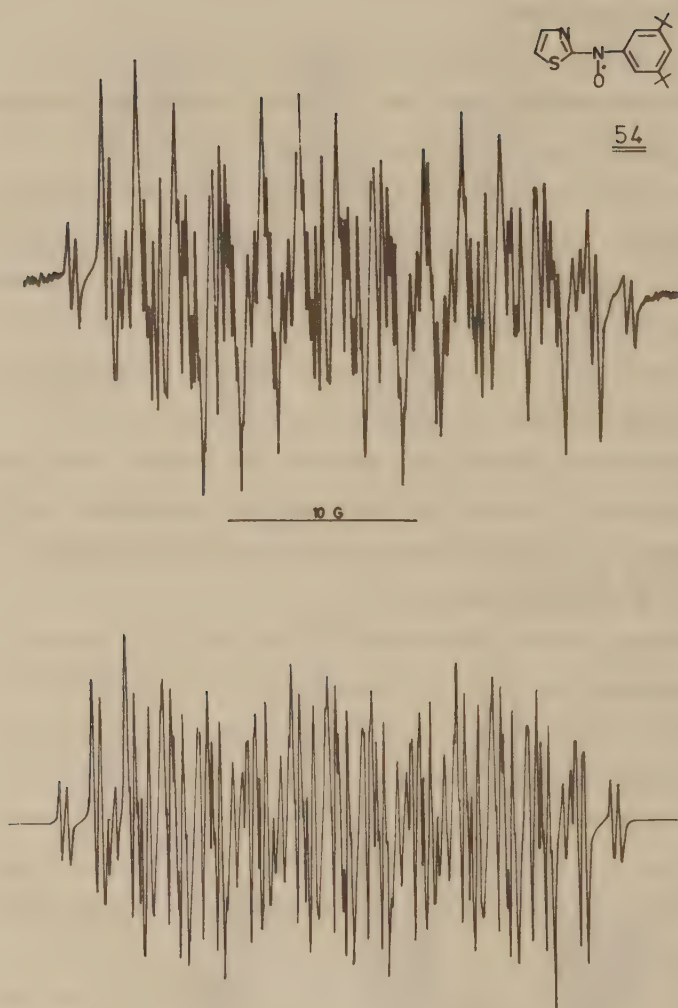


Abb. 17 ESR-Spektrum von 54 u. Computersimulation

oxid 54 zeigt verglichen mit analogen Literaturwerten eine Abweichung von etwa 0,4 G.

Für die Kopplungskonstanten der Protonen der Heteroaromaten und des Phenylkernes wurden verschiedene Werte gefunden, die generell kleiner geworden sind als die vergleichbaren Werte der Radikale 36 - 42, aber dennoch größer sind als die Werte für Stickstoffatome an gleichen Stellen.

Die Verringerung des Einflusses der Heteroaromaten auf $a_{N_1}^N$ bei den Heteroaryl-phenyl-aminyloxiden ist auf das vergrößerte Delokalisierungssystem durch den zweiten Arylrest zurückzuführen.

Die Elektronenakzeptorwirkung des m-Stickstoffes macht sich mit 0,2 G nur noch ganz unbedeutend bemerkbar, während der o- und besonders der p-Stickstoff die Spindichteverteilung stärker in Richtung der Grenzformel 1A verschieben. Die Kopplungskonstanten der Protonen des Phenylkernes werden nicht sonderlich beeinflusst. Im allgemeinen sind sie etwas kleiner als an den entsprechenden Stellen im heteroaromatischen Rest. Selbst durch den Einbau weiterer Stickstoffatome bleibt die Spindichteverteilung im Phenylkern etwa erhalten. Die generelle Verringerung der Protonenkopplungskonstanten im Vergleich zu den Heteroaryl-tert.-butylaminyloxiden ist auf die Vergrößerung des Delokalisierungssystems zurückzuführen.

3.1 Versuche zur Darstellung von weiteren heteroaromatisch substit. Aminyloxiden

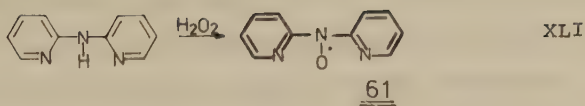
Nach der Untersuchung von Aminyloxiden mit einem heteroaromatischen Rest stellte sich die Frage, welchen Einfluß zwei Heteroaromaten auf die Spindichtevertellung haben. Die Darstellung dieser Aminyloxide schließt sich an die in den vorhergegangenen Abschnitten diskutierten Methoden an. So konnte auch hier die Grignardmethode zur Darstellung verschiedener Dipyridylaminyloxide angewandt werden. Allerdings konnte nur das 2,2'-Dipyridylaminyloxid 61 in reiner Form auf diesem Wege erhalten werden, während bei der Darstellung von 2,4'- und 3,4'-Dipyridylaminyloxid 62 und 63 noch weitere Radikale entstanden, die eine Auswertung der ESR-Spektren nicht ermöglichten.



Die Konzentration des Aminyloxids 61 war allerdings gering, und auch durch Oxidation der Reaktionslösung konnte keine höhere Radikalkonzentration erhalten werden.

Dies läßt den Schluß zu, daß bei der Reaktion entstandenes 2-Nitrosopyridin mit gebildetem 2-Hydroxylaminopyridin zu 2,2'-Azoxypyridin reagierte, wie es für die 3,3'-Azoxypyridinverbindung von Kirbal und Reiter⁶⁰⁾ gezeigt worden ist.

Eine andere Methode der Darstellung von 61 war die Oxidation von 2,2'-Dipyridylamin mit H_2O_2 in Gegenwart von Ameisensäureester⁶¹⁾.



Die Reaktion wurde wie oben angegeben in einem Benzol/H₂O - Gemisch unter kurzzeitigem Erhitzen auf ungefähr 80°- 100°C durchgeführt. Das ESR-Spektrum des Radikals war mit dem aus der Grignardreaktion erhaltenen ESR-Spektrum identisch.

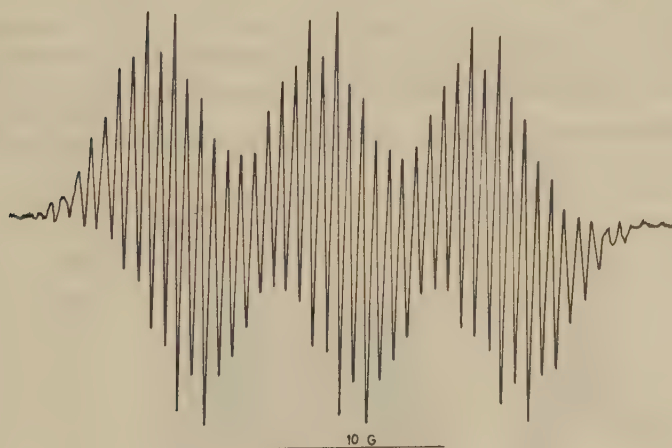
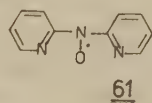
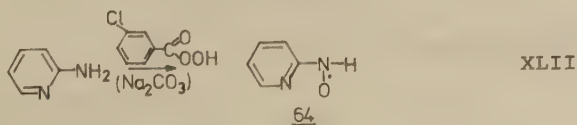


Abb. 17 ESR-Spektrum von 61

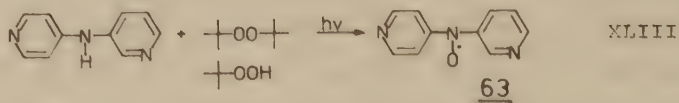
Im Vergleich dazu wurde das o-Pyridyl-aminyloxid 64 durch Oxidation mit m-Chlorperbenzoesäure in Benzol/H₂O dargestellt.



Die Oxidation anderer heteroaromatischer Aminoverbindungen führte nicht zu einheitlichen Radikalen.

Eine interessante weitere Methode war die Darstellung di-heteroaromatischer Aminyloxide auf photochemischen Wege.

Dazu wurde 3,4'-Dipyridylamin in Gegenwart von Di-tert.-butyl-peroxid und tert.-Butyl-hydroperoxid in Pentan bestrahlt.⁶⁹⁾



Aether oder andere Lösungsmittel eigneten sich weniger, da hierbei entweder weitere Radikale entstanden oder die Auflösung des ESR-Spektrums schlechter wurde. Das Radikal ist

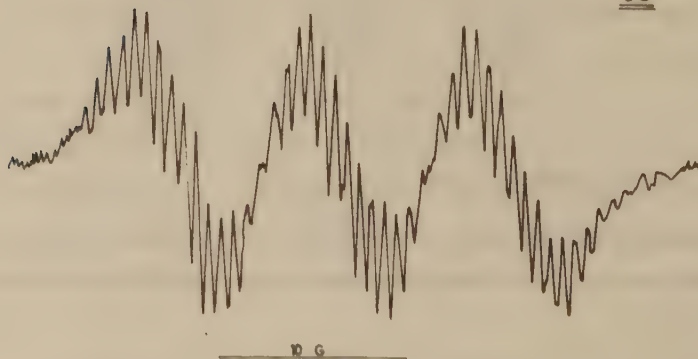
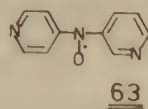
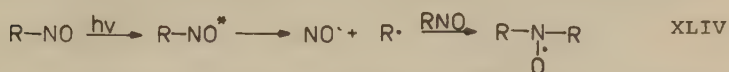


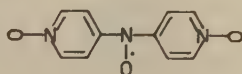
Abb. 18 ESR-Spektrum von 63

unter den Reaktionsbedingungen nur einige Minuten stabil. Durch die Bestimmung des g-Faktors und durch Rekonstruktion des ESR-Spektrums konnte seine Struktur abgesichert werden.

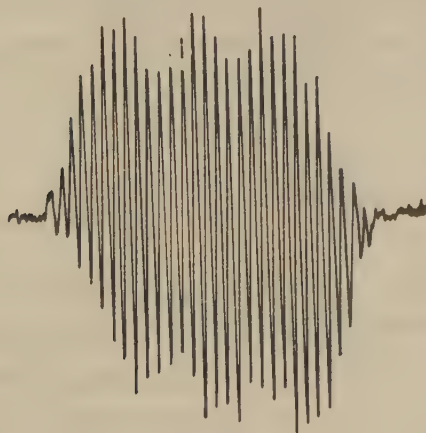
Als eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Aminyl-oxiden bot sich die Bestrahlung von Nitrosoverbindungen an, dem folgende schematische Reaktionsabfolge zu Grunde liegt⁷⁰⁾.



Auf diese Weise gelang, wie bereits oben erwähnt, durch Bestrahlung von 4-Nitrosopyridin-N-oxid 47 in Benzol, Aether und Cyclohexan bei -70°C und auch bei $+20^\circ\text{C}$ die Darstellung des Radikals 49.



49

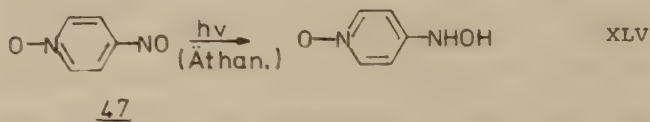


10 G

Abb. 19 ESR-Spektrum von 49

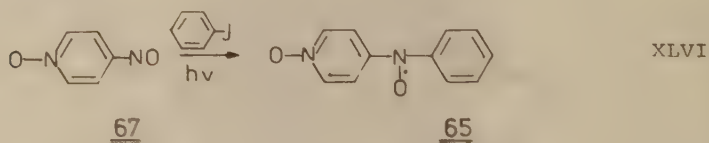
Durch den g-Faktor von 2,0061 und die Rekonstruktion des ESR-Spektrums konnte die Struktur von 49 bestätigt werden.

Von C. Kaneko et al.⁷¹⁾ wurde das 4-Nitrosopyridin-N-oxid ebenfalls bestrahlt. Die Autoren untersuchten dabei die entstehenden Photonprodukte und stellten fest, daß unter den Reaktionsbedingungen sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von Sauerstoff 4-Hydroxylaminopyridin-N-oxid gebildet wird (siehe auch S 33 und 55).



In weiteren Versuchen wurde 3-Jodpyridin, Jodbenzol, 4-Jodpyrazol und 2-Methyl-2-nitrosopropan mit 4-Nitrosopyridin-N-oxid 47 zusammen 1-2min bei +20°C in Äther bestrahlt.

Bei der Bestrahlung mit Jodbenzol wurde ein sehr linienreiches ESR-Spektrum erhalten. Auf Grund des g-Faktors und der ermittelten Kopplungskonstanten konnte dem Radikal die Struktur 65 zugeordnet werden.



Ein leicht verändertes ESR-Spektrum konnte bei der Bestrahlung von 2,6-Dimethyl-4-nitroso-pyridin-N-oxid mit Jodbenzol erhalten werden. Die Bestrahlung wurde wie

oben angegeben 1 - 2 min bei Zimmertemperatur in benzolischer oder ätherischer Lösung durchgeführt. Die beiden Radikale waren mehrere Stunden stabil.

Das 2,6-Di-tert.-butyl-4-nitrosopyridin-N-oxid, das gegenüber den beiden hier eingesetzten Nitrosoverbindungen 7 und 47 den Vorteil leichterer Interpretation der entsprechenden ESR-Spektren hätte, konnte nicht aus dem 2,6-Di-tert.butyl- γ pyron⁷²⁾ erhalten werden

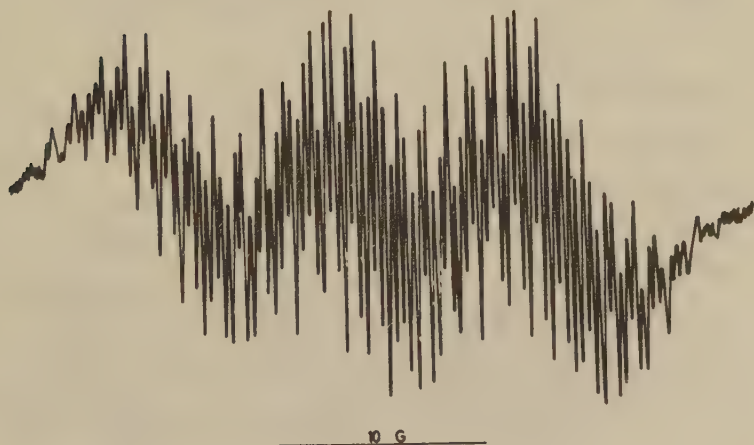
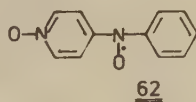
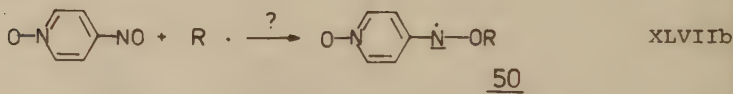
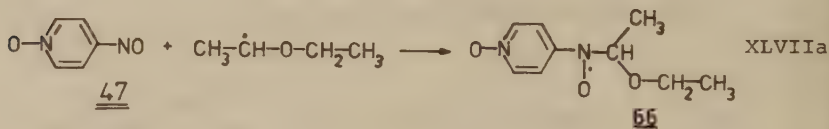


Abb. 20 ESR-Spektrum von 65

Dagegen wurden mit 3-Jodpyridin, 4-Jodpyrazol und 2-Methyl-2-nitrosopropan in Aether Radikale erhalten, die praktisch identische ESR-Spektren zeigen. Das aber

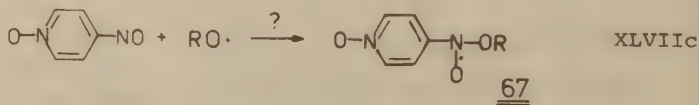
bedeutet, daß sich entweder ein Alkoxyaminylnradikal 50 oder was wahrscheinlicher ist, ein Aminyloxid 66 gebildet hat. Für das Entstehen von 66 ist im ersten Teilschritt eine H-Abstraktion aus dem Aether mit anschließendem Trappen des entstandenen Radikals durch die Nitrosoverbindung 47 anzunehmen.

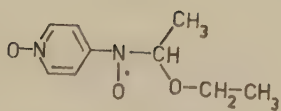


Gegen die Struktur 50 spricht der g-Faktor, der für das gefundene Radikal bei 2,0060 liegt.

Bei 66 kann man das Fehlen einer β -Protonenkopplung (siehe Tabelle 4) mit einer Konformation deuten, bei der das Proton an dem α -C-Atom senkrecht zum benachbarten π -Orbital des Aminyloxidstickstoffes steht.

Die ebenfalls denkbare Bildung eines Alkoxyaminyloxids 67 war wegen des zu hohen g-Faktors nicht wahrscheinlich.





66

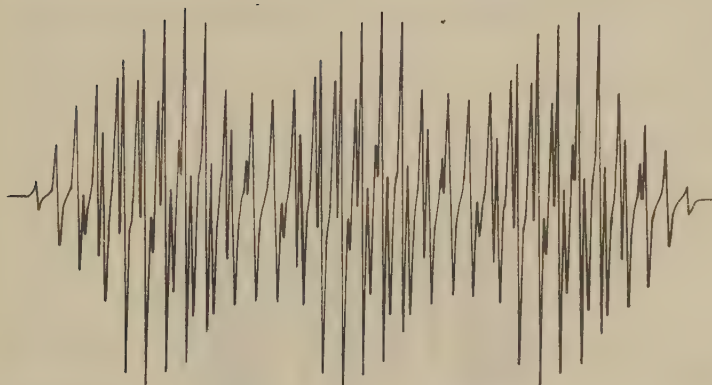
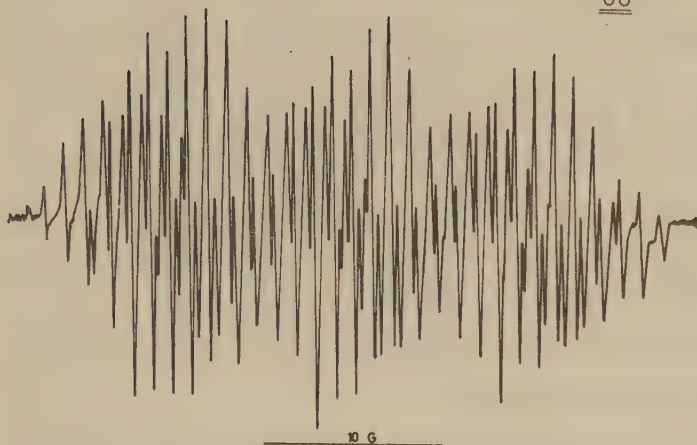
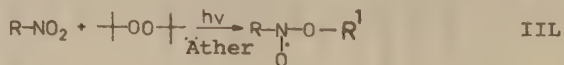


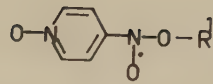
Abb. 21 ESR-Spektrum von 66 und Computersimulation

Um aber das Vorliegen von einem Alkoxyaminvloxid sicherer ausschließen zu können, wurden drei Alkoxyaminvloxide auf unabhängigem Wege synthetisiert. Dazu sind 4-tert.-Butyl-nitrobenzol, 4-Nitropyridin und 4-Nitropyridin-N-oxid in Gegenwart von Di-tert.-butyl-peroxid in Aether bestrahlt worden. Dabei wurden drei verschiedene ESR-Spektren erhalten. Das Radikal 68, das bei der Bestrahlung aus 4-tert.-Butyl-nitrobenzol entstand, war nur 1 - 2 min beständig, danach wurde das ESR-Spektrum bereits von Folgeradikalen überlagert. Wegen der kurzen Lebenszeit konnte von diesem Radikal aus apparativen Gründen nur das ESR-Spektrum aufgenommen werden, während der g-Faktor nicht bestimmt werden konnte.

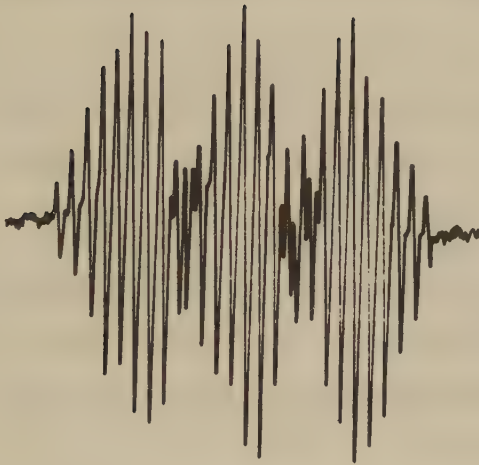
Die beiden Radikale 67 und 69, die aus den heteroaromatischen Nitroverbindungen entstanden waren, zeigten eine erheblich größere Beständigkeit von 1 - 2 Tagen. Der g-Faktor des 4-pyridyl-substituierten Alkoxyaminvloxids 69 und des 4-pyridyl-N-oxid-substituierten Alkoxyaminvloxids 67 beträgt 2,0048 und 2,0052. Das bedeutet, daß hier tatsächlich Alkoxyaminvloxide vorlagen.^{1a)}



Von der Bildungsweise der Radikale 67 - 69 durch Photolyse in Aether muß geschlossen werden, daß der Rest $\text{R}': \text{CH}_3-\underset{|}{\text{C}}^{\text{W}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ ist. Ein ähnliches Alkoxyaminvloxid ist auch von Janzen et al.¹⁶⁾ in THF gefunden worden.

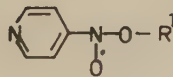


67

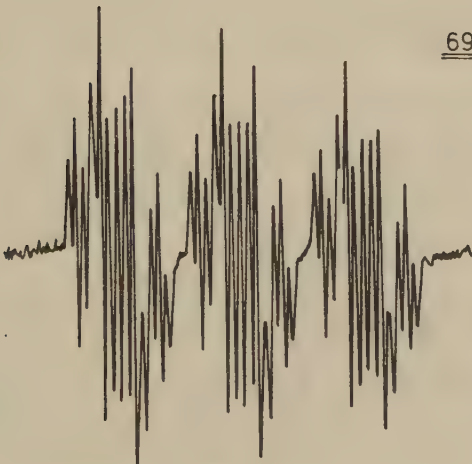


10 G

Abb. 22 ESR-Spektrum von 67



69



10 G

Abb. 23 ESR-Spektrum von 69

Pyridyl-tert.-butylaminyloxide kamen als Reaktionsprodukte hier nicht in Frage, da sie bereits auf anderem Wege dargestellt worden waren und ein ganz anderes ESR-Spektrum zeigten.

Die Kopplungskonstanten der Radikale lagen ebenfalls in dem für Alkoxyaminyloxide in der Literatur^{13) 73)} angegebenen Bereich, so daß auch dadurch die Bildung dieses Radikaltyps bestätigt wurde.

Interessanterweise konnte das Radikal 69 auch bei der Umsetzung von 4-Pyridyl-magnesiumbromid mit 4-Nitropyridin in Aether im Verhältnis von 1 : 3 erhalten werden.

9.) Vergleich der Kopplungskonstanten verschiedener heteroaromatischer Aminyloxide

Die bei den bisher untersuchten Aminyloxiden gefundene Verringerung von a^N_1 findet sich erwartungsgemäß auch bei den di-heteroaromatischen Aminyloxiden wieder. Anders verhalten sich dagegen Aminyloxide mit zwei Pyridyl-N-oxidkernen. Hier besitzt a^N_1 größere Werte als das Diphenylaminyloxid 60.

Für die in Tabelle 4 aufgeführten Di-heteroaryl-aminyloxide 49 und 61 - 63 liegt a^N_1 zwischen 8,7 G und 10,5 G, während für die Alkoxyaminyloxide 67 - 69 Werte für a^N_1 von 11,8 G bis 15,5 G gefunden werden.

Das ebenfalls dargestellte 2-Pyridylaminyloxid 64 besitzt mit 8,4 G den kleinsten Wert für a^N_1 .

Die Kopplungskonstanten der Stickstoffatome der heteroaromatischen Reste von 61 und 63 liegen mit 1,46-1,45G in dem Bereich

der schon in Tabelle 3 untersuchten Radikale. Um über 1 G höhere Werte erhält man jedoch bei den beiden Aminyloxiden 49 und 65 mit Pyridin-N-oxid-kernen mit 2,7 G und 2,52 G. Ein etwas geringerer Wert läßt sich bei dem Radikal 66 mit 2,2 G ermitteln.

Bei den Alkoxyaminyloxiden lassen sich den beiden Ringstickstoffatomen Werte von 1,8 G für das Pyridylradikal 69 und 3,4 G für das Pyridyl-N-oxid-radikal 67 zuordnen.

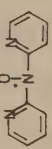
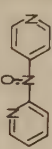
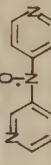
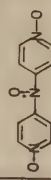
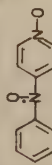
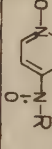
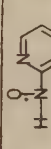
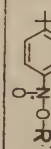
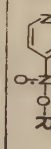
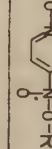
Ähnlich unterschiedliche Kopplungskonstanten wie für die Stickstoffe findet man auch bei den Protonen, wobei die Alkoxyaminyloxide 67 - 69 mit 2,83 G bis 3,2 G und das 2-Pyridylaminyloxid 64 mit 3,0 G die größten Werte für o- und p- Protonen aufzeigen.

Die übrigen Protonenkopplungen liegen in dem für die bisher diskutierten Aminyloxide gefundenen Bereich. Eine Ausnahme macht lediglich das Radikal 67 mit 1,7 G für die m- Protonen.

Aus der Tabelle 4 läßt sich entnehmen, daß bei den Dipyridyl-aminyloxiden erwartungsgemäß die Grenzformel 1A begünstigt wird. Durch das vergrößerte Delokalisierungssystem gegenüber den tert.-Butyl-aminyloxiden macht sich aber der Einfluß der beiden Stickstoffatome in den beiden Heteroaromaten auf a^N_1 nicht mehr so bemerkbar. Allerdings wirken sich zwei Stickstoffatome in einem Heterocyclus wie bei 56 wieder sehr viel stärker aus.

Im Radikal 49 konnte ein umgekehrter Effekt festgestellt werden. Hier war durch die stärkere Delokalisierung des ungepaarten Elektrons auch die Spindichte an dem Aminyloxidstickstoff größer als bei dem Aminyloxid 60 geworden.

Tabelle 4 Kopplungskonstanten verschiedener heteroaromatisch subst. Aminyloxide (in Gauss)

		a_1^N	a_2^N	a_O^H	a_m^H	a_p^H	g-Faktor	Darstell. methode
<u>61</u>		9,0	1,45(2N)	1,65	0,7	1,65	2,0059	J, H
<u>62</u>		8,7	-	-	-	-	-	J
<u>63</u>		8,7	1,4(1N) 0,55(1N)	1,6(4H)	0,65(3H)	1,6	2,0056	K
<u>49</u>		10,5	2,7(2N)	1,3	0,4	-	2,0061	L
<u>65</u>		9,0	2,52(1N)	1,44(2H) 2,16(2H)	0,72(2H) 0,36(2H)	1,44	2,0060	M
<u>66</u>		10,4	2,2 (1N)	2,55(2H)	1,1(2H)	-	2,0060	M
<u>64</u>		8,4(1N) (11,3(1H))	1,7(1N)	3,0	0,95	3,0	-	N
<u>68</u>		15,5	-	3,0	1,0	-	-	O
<u>69</u>		13,4	1,8(1N)	2,83	0,75	-	2,0048	O
<u>67</u>		11,8	3,4(1N)	3,2	1,7	-	2,0052	O

H) siehe Tabelle 3 J) Ar^{Het}-MgBr + NO₂-Ar^{Het}, K) Ar^{Het}-NH-Ar^{Het} + +OO+
 L) Ar^{Het}-NO + hv, M) Ar^{Het}-NO + J-R + hv N) Ar^{Het}-NH₂ + Persäure O) Ar-NO₂ + +OO+ + hv
 R: CH₃-CH-O-CH₂-CH₃ R¹: CH₃-CH-O-CH₂-CH₃

Dieser Effekt zeigt sich besonders auch in den Kopplungskonstanten der beiden Pyridin-N-oxidstickstoffe, die mit 2,7 G deutlich höher liegen als die entsprechenden Werte der bisher diskutierten Aminyloxide.

Werden in der m-Position des Radikals jeweils zwei Methylgruppen eingebaut, so bleibt die Delokalisierung davon unberührt und man erhält ein fast identisches ESR-Spektrum, bei dem die Kopplungen der m-Protonen kleiner sind als die Linienbreite.

Das Radikal 66 bereitete im Gegensatz zu den bisher diskutierten Radikalen hinsichtlich seiner Strukturzuordnung Schwierigkeiten. Es schien zuerst nicht ganz klar zu sein, ob sich bei der Reaktion XLVII nicht auch ein Alkoxyaminylradikal 50 gebildet hat, das allerdings in der mesomeren Grenzform vorlag, bei der die N-Oxid-gruppe im Pyridinkern die Aminyloxidgruppe darstellt. Für ein derartiges Radikal wäre allerdings eine Aminyloxidstickstoffkopplung von 10,4 G zu groß, wie sich aus dem Vergleich mit Vinylaminyloxiden zeigt.^{73a)} Ebenso müßte bei dieser Struktur die Aromatizität des Pyridin-N-oxid-ringes aufgehoben werden, was weiterhin gegen das Vorliegen eines derartigen Radikals spricht. Der g-Faktor von 2,0060 und die gemessenen Kopplungskonstanten (siehe Tabelle 4) legen ein Aminyloxid, das dem Radikal 39 vergleichbar ist, nahe.

Die Darstellung des Radikals 66 erfolgte durch Bestrahlung von 47 in Gegenwart von 3-Jodpyridin oder 4-Jodpyrazol oder 2-Methyl-2-nitrosopropan in Aether.

Die bei der Bestrahlung mit UV-Licht entstandenen Radikale

wurden primär nicht von 47 getrappt, sondern abstrahierten aus dem Aether ein Wasserstoffatom. Das entstandene Aether-radikal wurde dann von der Nitrosoverbindung 47 unter Bildung des Radikals 66 abgefangen.

Eine weitere denkbare Struktur für das bei der Reaktion XLVII entstandene Radikal war die Bildung des Alkoxyaminyloxids 67. Dieses Radikal wie auch zwei weitere Alkoxyaminyloxide konnten jedoch durch unabhängige Synthese erhalten und somit hier ausgeschlossen werden.

Der relativ große Wert von a^N_1 ist für derartige Radikale typisch¹³⁾. In der Reihenfolge 68 - 69 - 67 ist der Einfluß des heteroaromatischen Restes gut zu erkennen. Die Kopplungskonstante von 3,4 G für a^N_2 des Radikals 67 macht deutlich, daß hier die Spindichte gegenüber 68 und 69 stärker in den heteroaromatischen Ring verschoben ist. Dies wird auch in den Protonen-Kopplungskonstanten dieses Radikals sichtbar.

10.) Zusammenfassung

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Amidinyloxiden 5, 6 und 17 - 27 mit einem heteroaromatischen Rest, die aus den entsprechenden Nitronen durch Oxidation erhalten wurden, konnte festgestellt werden, daß durch den Elektronenakzeptoreinfluß der Stickstoffatome des heteroaromatischen Ringes die Grenzformel 1A stärker begünstigt wird, bei der sich das ungepaarte Elektron stärker am Aminyloxid-Sauerstoff aufhält. Dadurch wird naturgemäß die Kopplungskonstante des Aminyloxidstickstoffes a^N_1 verringert. Die Stärke des Einflusses nimmt dabei in der Reihenfolge $m < p < o$ zu. Der Einbau eines zweiten o-Stickstoffes hat praktisch keinen Einfluß auf a^N_1 , während ein weiterer Stickstoff in m- oder p-Stellung a^N_1 in additiver Weise weiter verringert. Die Amidinyloxide 23 und 24 mit einem heterocyclischen Fünfring am Azomethinstickstoff zeigen keinen wesentlichen Unterschied zu den entsprechenden Amidinyloxiden mit einem Sechsring.

Das Amidinyloxid 27 mit einem Pyridin-N-oxid-kern am Aminyloxid-Stickstoff zeigte eine stärkere Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den heteroaromatischen Ring. In den im zweiten Teil untersuchten Aminyloxiden 36 - 46, 51 - 54 und 56 - 59 übt der heteroaromatische Rest ebenfalls durch seine Elektronenakzeptorwirkung einen verringernenden Einfluß auf a^N_1 aus, der allerdings bei den Aminyloxiden mit einer tert.-Butylgruppe bedeutend stärker

ist als bei denen mit einem Phenylrest. Der Einfluß der Stickstoffatome wächst auch hier in der Reihenfolge von $m < p < o$ Stellung.

Etwas anders verhalten sich dagegen die heteroaromatischen Phenylaminyloxide 51-54 u. 56-60. In dieser Reihe ist der Einfluß auf a^N_1 im Vergleich zu Diphenylaminyloxid nicht so stark ausgeprägt. Hier macht sich das vergrößerte Delokalisierungssystem offenbar auf die Elektronenakzeptorwirkung in abgeschwächender Weise bemerkbar. Für die Stärke des Einflusses auf a^N_1 wurde außerdem eine andere Reihenfolge gefunden ($m < o < p$ Stellung). Weiterhin wurde auch im Gegensatz zu den tert.-Butyl-aminyloxiden festgestellt, daß beim Einbau eines zweiten Stickstoffatoms a^N_1 stärker erniedrigt wird, als beim Einbau des ersten Stickstoffatoms.

Im dritten Teil wurden vorwiegend Aminyloxide mit zwei heteroaromatischen Ringen untersucht. Die ESR-Daten der Dipyridyl-aminyloxide 61 - 63 zeigten die gleiche Tendenz, wie die Kopplungsparameter der schon erwähnten Aminyloxide. Anders verhält sich dagegen das Dipyridyl-N-oxid-aminyloxid 61. Durch die verstärkte Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die beiden heteroaromatischen Ringe wird ganz offensichtlich die Spindichtevertelung innerhalb der Aminyloxidgruppen so stark zur Grenzformel 1B hin verschoben, daß hier die Wirkung des heterocyclischen Restes sich praktisch aufhebt und deutlich größere Werte für a^N_1 gefunden werden als beim Diphenylaminyloxid 60.

Ein Aminyloxid 66 mit einem Aetherrest konnte unerwarteter Weise bei der Reaktion von 4-Nitrosopyridin-N-oxid 47 mit verschiedenen Jod- und Nitrosoverbindungen in Aether erhalten werden. Bei der Bestrahlung wurden nicht die aus den Jod- oder Nitrosoverbindungen entstandenen Radikale von 47 getrappt, sondern die durch H-Abstraktion entstandenen Aetherradikale, während bei der Bestrahlung von 47 allein oder mit Azoisobutan die Radikale 49 bzw. 39 entstanden.

Zum Vergleich wurden auch noch eine Reihe von Alkoxyaminyl-oxiden dargestellt.

11.) Berechnung von Spindichten verschiedener Aminyloxide

Zur Ergänzung der experimentell gefundenen Kopplungskonstanten wurden die Spindichten an einigen Aminyloxiden nach McLachlan⁷⁴⁾ berechnet.

Treten in den π -Systemen Heteroatome auf, so werden diese durch die folgenden Gleichungen berücksichtigt:

$$\alpha_x = \alpha_0 + h_x \beta_0 \quad \text{IL}$$

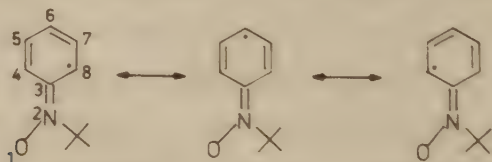
$$\beta_{xy} = k_{xy} \cdot \beta_0 \quad \text{L}$$

wobei α_x das Coulombintegral des Heteroatoms und h_x der entsprechende Parameter ist und β_{xy} das Resonanzintegral und k_{xy} der dazugehörige Parameter.

Durch Einsetzen geeigneter Werte von h_x und k_{xy} können nach der Methode von McLachlan Spindichten berechnet werden.

Für die Berechnungen sind folgende Parameter verwandt worden: $h_O:1,75$, $h_N:1,6$, $h_{N_{ar}}:1,1$, $k_{NO}:1,7$, $k_{CN}:1,03-1,2$, $k_{CN_{ar}}:1,25-1,35$, $k_{C=C}:1,0-1,1$ und $\lambda:1,0$

Die unterschiedlichen Werte von $k_{CN_{ar}}$ und $k_{C=C}$ ergeben sich aus der Berücksichtigung der folgenden Grenzstrukturen:



Im Mittel hat dabei die Bindung zwischen den Atomen 4 und 5 und zwischen 7 und 8 mehr Doppelbindungscharak-

ter als die anderen Bindungen, weshalb hier ein Wert von 1,1 für $k_{C=C}$ und 1,0 für die anderen Bindungen im Ring eingesetzt wurde. Bei Stickstoffatomen im Aromat wurde für $k_{CN_{ar}}$ anstelle von 1,1 der Wert 1,35 und für 1,0 der Wert 1,25 benutzt.

Die Verdrillung des Arylrestes gegen die Aminyloxidgruppe um den Winkel φ wird über das Resonanzintegral β_{CN} eingeführt^{7,8)}.

$$\beta_{CN} = \beta_0 \cdot \cos \varphi \quad \text{LI}$$

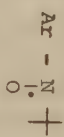
wobei β_0 den Wert für das planare Molekül darstellt.

Wegen der geringeren Raumbeanspruchung von Stickstoffatomen in der o-Position sollten heteroaromatische Aminyloxide mit einem o-ständigen Stickstoffatom weniger verdrillt sein als Radikale, bei denen sich keine Stickstoffatome in der o-Position des Aromaten befinden.

Während für 35, 37, und 38 für k_{CN} der Wert von 1,03 - 1,06 benutzt wurde, der einer Verdrillung von ungefähr $20 - 25^\circ$ entspricht, ergab sich für 36, 39, 41 und 44 die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten mit k_{CN} : 1,16 - 1,2, was einer Verdrillung von etwa $0 - 5^\circ$ gleichkommt. Aus den so errechneten Spindichten (siehe Tabelle 6) wurden mit Hilfe der McConnell-Beziehung $a^H = Q_{CH}^H \cdot \rho_C^\pi$ (wobei hier der Betrag von 22,5 für Q_{CH}^H eingesetzt wurde⁵⁾) die Protonenkopplungskonstanten errechnet. Die berechneten Kopplungskonstanten stimmen im allgemeinen befriedigend mit den experimentellen Werten überein. Die Abweichungen liegen in den meisten Fällen

Tabelle 6

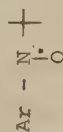
Berechnung der Spindichten von Aminyloxiden nach McLachlan



Ar-	k_{CN}	1	2	3	4	5	6	7	8
Phenyl-	1,06	0,419	0,434	-0,078	0,105	-0,045	0,105	-0,045	-0,105
2-Pyridyl-	1,16	0,464	0,394	-0,044	0,092	-0,027	0,116	-0,036	0,080(N)
3-Pyridyl-	1,07	0,412	0,427	-0,077	0,113	-0,045	0,113	-0,032(N)	0,089
4-Pyridyl-	1,07	0,425	0,388	-0,038	0,093	-0,013	0,066(N)	-0,013	0,093
2-Pyrimidinyl-	1,2	0,464	0,379	0,006	0,068(N)	-0,037	0,096	-0,037	0,068(N)
Pyrazinyl-	1,2	0,406	0,371	-0,043	0,069	-0,023(N)	0,154	-0,031	0,098(N)
sym, Triazinyl-	1,2	0,472	0,313	0,073	0,051(N)	-0,006	0,052(N)	-0,006	0,051(N)

$h_{\text{O}} : 1,75, h_{\text{N}} : 1,6, h_{\text{N}_{\text{ar}}} : 1,1, k_{\text{NO}} : 1,7, k_{\text{CN}} : 1,06 - 1,2, k_{\text{CN}_{\text{ar}}} : 1,25 - 1,35,$
 $k_{\text{C}=\text{C}} : 1,0 - 1,1, \lambda : 1,0$

Kopplungskonstanten verschiedener Aminyloxide (in Gauss)



Ar-		2	4	5	6	7	8
Phenyl-	gef.	12,3	2,05	1,0	2,05	1,0	2,05
	ber.	10,85 (11,56)	2,36	1,01	2,36	1,01	2,36
2-Pyridyl-	gef.	9,7	2,4	0,8	2,4	0,8	1,4 (N)
	ber.	9,85 (11,17)	2,07	0,61	2,55	0,81	1,5
3-Pyridyl-	gef.	11,5	1,8	1,0	2,1	0,8(N)	1,8
	ber.	11,25 (11,51)	2,54	1,01	2,54	0,59	2,0
4-Pyridyl-	gef.	10,2	2,2	0,65	1,3(N)	0,65	2,2
	ber.	9,7 (11,16)	2,09	0,29	1,27	0,29	2,09
2-Pyrimidinyl-	gef.	8,7	1,2(N)	0,6	2,2	0,6	1,2(N)
	ber.	9,3 (10,82)	1,3	0,83	2,16	0,83	1,3
Pyrazinyl-	gef.	9,0	2,3	0,8(N)	2,3	0,8	1,55(N)
	ber.	9,28 (10,46)	1,55	0,45	3,46	0,7	1,9
sym.Triazinyl-	gef.	7,8	0,9(N)		0,9(N)		0,9(N)
	ber.	7,83 (9,25)	0,98		1,0		0,98

Die in Klammer gesetzten Zahlen sind die durch Gleichung LII errechneten Werte. Es wurden folgende Parameter verwandt: $\text{CH}^{\text{H}}=22,5$, $\text{N}^{\text{N}}=24,2$, $\text{ON}^{\text{N}}=3,6$, $\text{N-Het}^{\text{N}}=19,0$. (Von den Q-Werten sind generell nur die Beträge angegeben.)

unter 20 % des gemessenen Wertes. Größere Abweichungen der errechneten Werte von den experimentellen Kopplungskonstanten treten bei dem Pyrazinyl-tert.-butyl-aminyl-oxid auf. Die durch die Stickstoffatome aufgetretenen Störungen im Molekül werden nur unzureichend in der Rechnung berücksichtigt.

Die Berechnung der Aminyloxid-stickstoffkopplungskonstanten wurde sowohl nach der Beziehung:

$$a_N = Q_N^N \cdot \rho_N^{\pi} + Q_{ON}^N \cdot \rho_O^{\pi} \quad \text{IXa}$$

mit den von B. M. Hoffman⁷⁵⁾ angegebenen Werten von 24,2 für Q_N^N und 3,6 für Q_{ON}^N als auch nach der vereinfachten Beziehung:

$$a_N = Q_N^N \cdot \rho_N^{\pi} \quad \text{IXb}$$

durchgeführt, wobei hier der Wert von 25,0 für Q_N^N eingesetzt wurde^{76) 76a)}. Die Kopplungskonstanten der heterocyclischen Stickstoffatome wurden nur nach der Beziehung IXb mit einem gemitteltem Q_{N-Het}^N -Wert von 19,0 berechnet. Man erkennt aus den Werten der Tabelle 7, daß die durch die Gleichung IXa errechneten Werte der Aminyloxidstickstoffe im allgemeinen zu groß sind.

Trotz der Vereinfachung von IXb gegenüber IXa zeigen die durch die Beziehung IXb ermittelten Kopplungskonstanten der Aminyloxidstickstoffe eine bessere Uebereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Abweichung liegt hier unter 10 % der Werte, die aus den Versuchen ermittelt worden sind.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien bestimmt.

Elementaranalysen wurden von der Abteilung "Routine-Analytik" des Fachbereichs Chemie, Marburg und von der Firma Beller, Göttingen ausgeführt.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR: Beckmann IR-8, IR-33; Perkin Elmer 157 und 521

NMR: Varian A-60 und T-60

MS: Atlas CH-4

ESR: Varian V 4501/A, E 9, E 12 und E 15

Die Simulation der ESR-Spektren wurde mit dem Spektro-System 100 der Firma Varian durchgeführt.

Die UV-Bestrahlungen wurden mit einer Hg-Hochdrucklampe (T. Q. 150) der Quarzlampenfabrik Hanau durchgeführt.

12.) Allgemeine Darstellung von Amidinyloxiden

Eine etwa 10^{-3} molare Lösung oder Aufschlämmung der Formamidin-N-oxide 8, 9, 10, 12, 70 - 78 wurde in dem jeweiligen Lösungsmittel mit PbO_2 , ca. 2 min lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Verdünnen auf ca. $5 \times 10^{-4} \text{m}$ wurde die Radikallösung in einem ESR-Röhrchen durch mehrfaches Einfrieren in flüssigem Stickstoff, Evakuieren (ca. 0,1 Torr) und Auftauen unter Vakuum, entgast. Für die ESR-Messungen wurden die so vom Luftsauerstoff befreiten Lösungen unter Vakuum abgeschmolzen.

Beim Verwenden einer gesättigten Lösung von Kalium-hexacyanoferrat III in 2N-NaOH als Oxidationsmittel wurde diese mit der Aufschlämmung oder Lösung des Formamidin-N-oxides in einem organischen Lösungsmittel überschichtet und 1 - 2 min geschüttelt. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde diese nach dem oben beschriebenen Verfahren entgast.

Lösungen kurzlebiger Radikale wurden entweder im ESR-Doppelröhrchen hergestellt, wobei erst nach dem Entgasen und Einschmelzen die Lösung oxidiert und sofort vermessen wurde, oder in der Elektrolysezelle, wobei die Radikale in status nascendi vermessen wurden. Als Lösungsmittel wurde hierbei getrocknetes Acetonitril und als Leitsalz Tetrapropylammonium-perchlorat verwandt.

3.) Allgemeine Darstellung der heteroaromatisch substituierten Iminoester

Analog dem in der Literatur⁷⁷⁾ beschriebenen Verfahren der Darstellung von Phenylimino-ameisensäureäthylester aus Anilin und Orthoameisensäureäthylester wurden folgende heteroaromatische Amine umgesetzt: 2-, 3- und 4-Aminopyridin, 2- und 5-⁷⁸⁾Aminopyrimidin, Aminopyrazin, 2-Amino-1,3,4-triazin, 2-Aminothiazol, 4-Amino-1,2,4-triazol, 3-Amino-1,2,4-triazol, 4-Aminopyridin-N-oxid⁷⁹⁾ und 2-Cyanoanilin.

Eine Mischung von 0,1 Mol des heteroaromatischen Amino- und 0,15 - 0,2 Mol Orthoameisensäureester werden in Gegenwart von einigen Tropfen H_2SO_4 oder 0,01 Mol des jeweiligen Aminhydrochlorids 2 - 5 Std. bei 100°C bzw. 140°C (je nach Orthoester) unter Abdestillieren des entstehenden Aethanols oder Methanols erhitzt. Der unverbrauchte Orthoester wird im Vakuum (1 Torr) abgezogen und der Iminoester anschließend destilliert oder umkristallisiert.

Bei der Umsetzung der heteroaromatischen Amino-di- oder -triazine ist es in den meisten Fällen erforderlich, einen großen Ueberschuß an Orthoester einzusetzen (20 - 30 facher Ueberschuß), da man sonst nur das Amidin erhält.

Die IR-Spektren der Iminoester zeigen zwischen 1600 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} die intensive Bande der C=N- Schwingung.

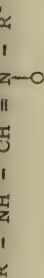
Die erhaltenen Iminoester wurden gleich weiter umgesetzt.

14.) Allgemeine Darstellung der Formamidin-N-oxide 9, 10, 12, 70-78

20 mMol des jeweils aus den unter 13.) angegebenen Aminen dargestellten Iminoesters werden mit 20 mMol tert.-Butylhydroxylamin⁸⁰⁾ oder Phenylhydroxylamin⁸¹⁾ in 20 ml abs. Aethanol 1 - 2 Std. im Rückfluß gekocht. Danach wird das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen und der zumeist kristalline Rückstand aus Petroläther oder Petroläther/Methanol umkristallisiert (siehe Tabelle 7).

15.) Darstellung von N²-tert.-Butyl-N¹-3,5-dimethyl-4-pyridyl-N-oxid-formamidin-N¹-oxid 8

20 mMol frisch dargestelltes N-Methylen-tert.-butylamin⁸²⁾ werden in 20 ml Aether mit 20 mMol 3,5-Dimethylnitroso-4-pyridin-N-oxid⁸³⁾ 7 versetzt. Die Nitrosoverbindung 7 enthielt noch Spuren des Hydroxylamino-3,5-dimethyl-4-pyridin-N-oxids⁸³⁾. Dabei verläuft die Reaktion schon nach wenigen Minuten³⁸⁾ unter Verschwinden der grünen Farbe. Man erhält einen gelb-oranger farbigen Niederschlag, der abgesaugt und aus Petroläther/Methanol umkristallisiert werden kann.
Fp: 157-158°C (Zers.)



R ¹	R ²	Fp. (%Ausb.)	Summelformel (Molgewicht)	C	Analyse H	N
<u>70</u> 4-Pyridyl-	C(CH ₃) ₃	173°C (63)	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ^{a)} (193)			
<u>71</u> 3-Pyridyl-	C(CH ₃) ₃	169-170°C (58)	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ^{a)} (193)			
<u>72</u> 2-Pyridyl-	C(CH ₃) ₃	Z. 186°C (79)	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O (193)	Ber: 62,15 Gef: 62,1	7,82 7,85	21,75 21,52
<u>73</u> 2-Pyrimidinyl-	C(CH ₃) ₃	190°C (58)	C ₉ H ₁₄ N ₄ O (194)	Ber: 55,65 Gef: 55,60	7,27 7,21	28,85 28,90
<u>74</u> 5-Pyrimidinyl-	C(CH ₃) ₃	175°C (90)	C ₉ H ₁₄ N ₄ O (194)	Ber: 55,65 Gef: 55,1	7,27 7,09	28,85 28,6
<u>75</u> Pyrazinyl-	C(CH ₃) ₃	140°C (42,5)	C ₉ H ₁₄ N ₄ O (194)	Ber: 55,65 Gef: 55,78	7,27 7,28	28,85 28,92
<u>9</u> 3-Amino-1,2,4-Triazinyl-	C(CH ₃) ₃	Z. 132°C (51,5)	C ₈ H ₁₃ N ₅ O (195)	Ber: 49,22 Gef: 47,89	6,71 6,64	35,88 36,89

a) K. Kabs Dissertation Marburg 1970³³⁾

Tabelle 7 Formamidin-N-oxide (Fortsetzung)

R ¹	R ²	Fp. (%Ausb.)	Summelformel (Molelgewicht)	C	Analyse H	N
76	4-(1,2,4-Triazolyl)	199-200°C (71)	C ₇ H ₁₃ N ₅ O (183)	Ber: 45,89 Gef: 45,76	7,15 7,17	38,23 38,22
77	3-(1,2,4-Triazolyl)	194-195°C (62)	C ₇ H ₁₃ N ₅ O (183)	Ber: 45,89 Gef: 45,87	7,15 6,91	38,23 38,36
10	2-Thiazolyl-	Z. 150°C (46)	C ₆ H ₁₃ N ₃ OS (199)	Ber: 48,23 Gef: 48,23	6,58 6,68	21,10 21,18
78	4-Pyridyl-N-oxid	147°C (11)	C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₂ (209)	Ber: 57,4 Gef: 57,82	7,23 7,01	20,08 20,33
12	o-Cyano-phenyl-	120-122°C (54)	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O (237)	Ber: 70,87 Gef: 71,25	4,67 4,46	17,71 18,22
8	t-Butyl- 3,5-Dimethyl- 4-pyridyl-N- oxid	157-158°C (Zers.) (40)	C ₁₂ H ₁₉ N ₃ O ₂ (237)	Ber: 60,73 Gef: 60,23	8,07 8,18	17,71 18,04

16.) Allgemeine Darstellung der Aminyloxide aus heteroaromatischen Halogenverbindungen und Hydroxylaminen

0,11 Mol des jeweiligen heteroaromatischen Halogenids werden in 25 - 30 ml Aether mit 0,1 Mol tert.-Butylhydroxylamin oder Phenylhydroxylamin versetzt. Man läßt die Lösung einige Tage im Dunkeln stehen und erhält im allgemeinen dann einen kristallinen Niederschlag des betreffenden Hydroxylamins, der aber nicht rein erhalten werden konnte, da die Substanzen in isolierter Form nicht beständig sind.

eingesetzte Halogenkomp.	HOHN — +	HOHN-Aryl	Aminyloxid
4-Brompyridin		+	<u>52</u>
2-Brompyrimidin ⁸⁴⁾	+	+	<u>40</u> u. <u>56</u>
2-Thiomethyl- 4-chlorpyrimidin	+		<u>42</u>
Cyanurchlorid	+	+	<u>43</u> u. <u>57</u>
sym-Dimethoxy- chlortriazin ⁸⁵⁾		+	<u>59</u>
sym-Diphenyl- chlortriazin ⁸⁶⁾	+	+	<u>44</u> u. <u>58</u>

In analoger Weise wurde das 4-Pyridyl-tert.-butylaminyl-oxid 38 aus 4-Pyridylhydroxylamin⁸⁷⁾ und 2-Methyl-2-brompropan in Gegenwart von Triäthylamin dargestellt. Von W. Dersch⁸⁸⁾ wurde das Radikal 38 auch durch Reaktion von Pyridin mit Kalium-tert.-butylat und Nitroso-tert.-butan erhalten.

17.) Darstellung von 4-Amino-chinazolin-3-oxid 14

Das 4-Amino-chinazolin-3-oxid 14 und das bereits bekannte Oxazolo(5,4-d)7-aminopyrimidin-6-oxid 15 wurden nach der von Y. Ohtsuka et al.⁴⁰⁾ angegebenen Vorschrift dargestellt.

14 C₈H₇N₃O Fp 285°C Ber: C: 48,7 H: 4,0 N: 21,3
(161) Gef: C: 48,23 H: 4,38 N: 21,52

15 C₈H₅N₄O Fp > 290°C Fp⁴⁰⁾: > 300°C
(153)

18.) Allgemeine Darstellung von Aminyloxiden über Grignard-
verbindungen

In einen 2-Halskolben mit Tropftrichter und Rückfluß-kühler werden 0,05 Mol Magnesium und 20 ml getrockneter Aether gegeben. Dazu werden 0,07 Mol Aethylbromid unter Eiskühlung getropft. Die Lösung wird intensiv gerührt, bis sich das Magnesium vollständig aufgelöst hat. Danach tropft man 0,05 Mol des heterocyclischen Halogenids in 10 ml Aether hinzu, wobei die feste heteroaromatische Grignardverbindung ausfällt^{89), 90), 91)}. Man läßt noch eine halbe Stunde weiterrühren. Zu der Grignardlösung tropft man 0,05 Mol der Nitro- oder Nitrosoverbindung in Aether. Die Lösung wird 1/2 - 1 Stunde gerührt und anschließend auf etwa das gleiche Volumen Eis gegossen. Zu dem Eis/Aether-Gemisch gibt man soviel konz. NH₄Cl-Lösung, bis sich der gesamte Niederschlag gelöst hat. Die beiden Phasen werden getrennt und die Aetherphase über Na₂SO₄ getrocknet.

Eine Probe dieser Lösung kann dann ESR-spektroskopisch vermessen werden bzw. erst oxidiert und dann vermessen werden.

eingesetzte / Halogenkomp.	Nitro-(Nitroso-) verbindung	Aminyl- oxid
2-Brompyridin	2-Methyl-2-Nitropropan ²⁾	<u>36</u>
	2-Nitropyridin ³⁾	<u>61</u>
	4-tert.-Butylnitrobenzol ⁴⁾	<u>51</u>
3-Brompyridin	2-Methyl-2-Nitropropan	<u>37</u>
	3,5-Di-tert.-butyl- nitrosobenzol ^{3,2)}	<u>53</u>
4-Brompyridin	2-Methyl-2-Nitropropan	<u>38</u>
	4-tert.-Butylnitrobenzol	<u>52</u>
	2-Nitropyridin	<u>62</u>
2-Brompyrimidin	2-Methyl-2-nitrosopropan ⁵⁾	<u>40</u>
Chlorpyrazin	2-Methyl-2-nitrosopropan	<u>41</u>
2-Methyl-2- Brompropan	2-Nitropyridin	<u>36</u>
	4-Nitropyridin ⁶⁾	<u>38</u>
2-Chlorthiazol	3,5-Di-tert.-butyl- nitrosobenzol	<u>54</u>

21.) 2,2'-Dipyridylaminyloxid 61

Nach der Oxidation von Aminen nach W. Ruppert⁶⁸⁾ wurde das 2,2'-Dipyridylamin mit H_2O_2 in Gegenwart von Ameisensäureester oxidiert.

5 mMol 2,2'-Dipyridylamin werden in 5 ml eines H_2O /Benzol-Gemisches (1:1) mit 2 ml 30%iger H_2O_2 -Lösung versetzt.

Zu dieser Lösung gibt man etwa 0,5 ml Ameisensäureäthylester und erhitzt 5 min auf etwa 80°C. Danach kühlt man die Lösung ab. Zur Aufnahme des ESR-Spektrums wird eine etwa 10^{-4} molare Lösung daraus hergestellt.

Das Radikal 61 konnte auch nach der unter 18.) und 19.) beschriebenen Darstellungsweise erhalten werden.

22.) 3,4-Dipyridylaminyloxid 63

Eine ESR-Probe mit 3,4-Dipyridylamin⁶⁸⁾ in n-Pentan wird in Gegenwart einer Lösung von tert.-Butylperoxid und tert.-Butylhydroperoxid (1:1) bestrahlt (die Lösung der Peroxide beträgt etwa ein Fünftel des Flüssigkeitsvolumens), wobei man zweckmäßigerweise die Bestrahlung gleich im ESR-Gerät durchführt, so daß man das unmittelbar entstehende Radikal sofort vermessen kann. Andere Lösungsmittel wie Äther oder Benzol erwiesen sich als weniger geeignet, da hierbei die Aufspaltung deutlich schlechter wurde.

23.) 4,4'-Dipyridyl-N-oxid-aminvloxid 49

Etwa 5 mg 4-Nitrosopyridin-N-oxid⁹⁹⁾ 47 werden in 10 ml Aether (Benzol oder Cyclohexan) gelöst. Eine Probe dieser Lösung wird in einem ESR-Rohr wie üblich entgast und abgeschmolzen und bei +20°C (bzw. auch bei -70°C) 1 1/2 - 2 min mit UV-Licht bestrahlt. Die vorher gelbgrüne Lösung wird deutlich grünstichiger. Die Probe wird anschließend ESR-spektroskopisch vermessen. Das Radikal ist in Lösung 2 - 3 Tage stabil.

24.) Bestrahlung von 4-Nitrosopyridin-N-oxid in Gegenwart von Azoisobutan¹⁰⁰⁾

Eine Probe einer Lösung von 0,1 mMol 4-Nitrosopyridin-N-oxid 47 und 0,1 mMol Azoisobutan 48 in Aether (15 ml) wird nach Entgasen und Abschmelzen 1 1/2 - 2 min bei 20°C bestrahlt. Bei der Aufnahme des ESR-Spektrums erhält man ein nicht näher untersuchtes Primärradikal, das sich nach einigen Tagen in das Radikal 39 umwandelt.

25.) Bestrahlung von 4-Nitrosopyridin-N-oxid in Gegenwart von Jod- und Nitrosoverbindungen

Folgende Jod- und Nitrosoverbindungen wurden bei dieser Reaktion eingesetzt: Jodbenzol, 3-Jodpyridin, 4-Jodpyrazol¹⁰¹⁾ und 2-Methyl-2-nitrosopropan.

0,1 mMol von 4-Nitrosopyridin-N-oxid 47 und 0,09mMol von 2-Methyl-2-nitrosopropan(bzw. 0,2mMol 3-Jodpyridin oder 4-Jod-pyrazol) werden in 20 ml Aether gelöst.

Eine Probe dieser Lösung wird wie üblich entgast und abgeschmolzen. Nach einer Belichtungszeit von 1 - 3 min erhält man bei den Proben mit 3-Jodpyridin, 4-Jodpyrazol und 2-Methyl-2-nitrosopropan fast identische ESR-Spektren, die dem Radikal 66 zugeordnet werden können, während man mit Jodbenzol ein völlig anderes ESR-Spektrum erhält, das dem Radikal 65 zugeordnet wird. Die Aminyloxide sind in Lösung 1 - 2 Tage stabil.

26.) Bestrahlung von Nitroverbindungen in Gegenwart von tert.-Butylperoxid

Folgende Nitroverbindungen wurden eingesetzt: 4-tert.-Butyl-nitrobenzol, 4-Nitropyridin, und 4-Nitropyridin-N-oxid.

Eine ESR-Probe (0,1 - 0,2 mg) der Nitroverbindungen in einer Aether/tert.-Butylperoxid-Lösung (5 Vol. : 1 Vol.) wird entgast und abgeschmolzen.

Die einzelnen Proben werden direkt im ESR-Gerät mit UV-Licht bestrahlt. Das mit 4-tert.-Butyl-nitrobenzol entstehende Radikal 68 ist nur 2 - 3 min stabil.

Die Radikale, die aus 4-Nitropyridin und 4-Nitropyridin-N-oxid entstehen 67 und 69 sind dagegen in Lösung einige Tage stabil.

27.) Allgemeine Darstellung von Aminyloxiden mit Amylnitrit aus heteroaromatischen Aminen in Gegenwart von Nitrosoverbindungen

Die Darstellung der Radikale erfolgte nach einer Methode von A. W. Johnstone⁴⁶⁾. Man verwendet zweckmäßigerweise ein ESR-Doppelrohr. In den einen Schenkel wird das Amin und die Nitrosoverbindung mit dem jeweiligen Lösungsmittel gegeben und in den anderen Schenkel das Amylnitrit. Nach Entgasen und Abschmelzen wird das Amylnitrit in den anderen Schenkel gebracht und das entstehende Radikal vermessen. Die Reaktion wird unter Lichtausschluß durchgeführt.

Es wurden folgende Amine mit 2-Methyl-2-nitrosopropan bzw. Nitrosobenzol umgesetzt.

eingesetztes Amin	ON +	ON-Aryl	Aminyloxid
2-Aminopyridin	+	+	<u>36</u> u. <u>50A</u>
3-Aminopyridin	+		<u>37</u>
4-Aminopyridin	+	+	<u>38</u> u. <u>52A</u>
2-Aminopyrimidin	+		<u>39</u>
2-Aminopyrazin	+		<u>40</u>

Als Lösungsmittel wurden Aether und Benzol verwandt.

28.) Darstellung von N¹-tert.-Butyl-formamidinyl-N¹-oxid 46

10 mMol 4-Hydroxypyrimidin (bzw. Triazin) wurden mit 10 mMol tert.-Butylhydroxylamin (bzw. mit tert.-Butylhydroxylamin-hydrochlorid) eine halbe Stunde auf etwa 80°C erhitzt. Die Isolierung der erhaltenen Umsetzungsprodukte gelang nicht. Jedoch wurde eine Probe davon in Aether mit PbO₂ oxidiert. Dabei konnte ein Radikal erhalten werden, dessen ESR-Spektrum dem Aminyloxid 46 zugeordnet werden konnte.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. A. Berndt, Herrn Dr. F. Baer und Herrn Diplomchemiker H. Oehling für ihre wertvollen Hinweise und Ratschläge sehr herzlich danken.

Literaturverzeichnis

- 1) E. G. Rozantsev, "Free Nitroxyl Radikals", Plenum Press, New York-London 1970
- 2) O. L. Lebedev, S. N. Kazarnovskii, Paperson chem. and chemical Technologie, Gorkii 1959, 649
- 3) M. Iwamura, N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 40, 703 (1967)
- 4) J. Marinie-Hombrouck und A. Rassat, Tetrahydron 30, 433 (1974)
- 5) A. R. Forrester, "Organic Chemistry of Stable Free Radicals" Academic Press, London und New York 1968
- 6) S. Terabe, K. Kuruma, R. Konaka, J. C. S. Perkin II 1973, 1253
- 7) C. M. Camaggi, R. J. Holman, M. J. Perkins, J. C. S. Perkin II 1972, 501
- 8) R. A. W. Johnstone, A. F. Neville, J. C. S. (B) 1971, 1183
- 9) G. R. Chalfont, M. J. Perkins, J. C. S. (B) 1970, 401
- 10) S. Terabe, R. Konaka, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5655 (1969)
- 11) E. G. Janzen, Accounts 2, 31 (1971)
- 12) R. Konaka, S. Terabe, J. C. S. Perkin II 369 (1973)
- 13) W. C. Danen, C. T. West, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5582 (1971)
- 14) N. Negoita, R. Baican, A. T. Balaban Tetrahydron Lett. (London) 1973, 1877
- 15) A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer, Th. J. De Boer, Tetrahydron 24, 1623 (1968)

- 16) A. Mackor, Th.A.J.W. Wajer, Th.J.De Boer, Tetrahydron 23, 385 (1967)
- 17) M. J. Perkins, P. Ward, J. C. S. (B) 1970, 395
- 18) M. McMillan, R.O.C. Norman, J. C. S. (B) 1968, 590
- 19) E. G. Janzen, B. J. Blackburn, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5909 (1968)
- 20) E. G. Janzen, B. J. Blackburn, J. Amer. Chem.Soc. 91, 4481 (1969)
- 21) J. G. Pacifici, H. L. Browning, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5231 (1970)
- 22) E. G. Janzen, J. L. Gerlock, Nature 222, 867 (1969)
- 23) M. Iwamura, N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 40, 703 (1967)
- 24) E. G. Janzen, C. A. Evens, J. I. Ping Liu, J. of Magn. Resonance 9, 510 (1973)
- 25) A. L. Bluhm, J. Weinstein, J. Org. Chem. 37, 1748(1972)
- 26) E. G. Janzen, J. L. Gerlock, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3108 (1969)
- 27) H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 24, 764 (1956)
- 28) D. C. Nonhebel, J. C. Walton, "Free radical chemistry" Cambridge University Press (1974)
- 29) N. M. Atherton, "Elektron-Spin Resonance" Chicester Horwood, 1973
- 30) H. G. Aurich, F. Baer, Tetrahydron Lett.{London} 1965, 3879
- 31) H. G. Aurich, F. Baer, Angew. Chem. 79, 1070 (1967)
- 32) H. G. Aurich, Chem. Ber. 101, 1761 (1968)

- 32a) H. G. Aurich, F. Baer, Tetrahydron Lett. (London)
1965, 2517
- 32b) H. G. Aurich, K. Kabs, Angew. Chem. 82, 634 (1970)
- 33) K. Kabs, Dissertation Marburg, 1970
- 34) R. Roher, D. G. Neilson, Chem. Rev. 61, 179 (1961)
- 35) B. Pal, P. Laszlo, Mag. Kem. Fol. 78, 111 (1972)
- 36) G. R. Delpierre und M. Lamchen, Quart. Rev. (London)
19, 329 (1965)
- 37) W. Rundel, Houben-Weyl 4. Aufl. Bd X/4, 311 ff. (1968)
- 38) G. Waßmuth, Dissertation Marburg, 1974
- 39) E. C. Taylor und R. E. Buntrock, J. Org. Chem. 36,
634 (1971)
- 40) Y. Ohtsuka, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3305 (1970)
- 41) H. G. Aurich, H. Forster, A. Lotz, W. Weiss, Chem. Ber.
106, 2832 (1973)
- 42) H. G. Aurich, F. Baer, Chem. Ber. 101, 1770 (1968)
- 43) G. Blinne, Dissertation Marburg, 1973
- 44) W. Weiss, Dissertation Marburg, 1973
- 45) K. Torssell, Tetrahydron 26, 2759 (1970)
- 46) R. A. W. Johnstone, T. W. Bentley, J. A. John, J. C. S.
Perkin II 1973, 1039
- 47) N. Kataoka, A. Imamura, Y. Kawazoe, G. Chihara, und
C. Nagata, Bull. Chem. Soc. Japan 40, 62 (1967)
- 48) N. Kataoka, S. Shibita, A. Imamura, Y. Kawazoe, G. Chihara,
C. Nagata, Chem. Pharm. Bull. Tokio 15, 220 (1967)
- 49) H. Lemaire, A. Rassat, A. M. Ravet, Bull. Soc. Chim.
France 1963, 1980

- 50) H. Lemaire, Y. Marchal, R. Ramsseul, A. Rassat,
Bull. Soc. Chim. France 1965, 372
- 51) R. Briere, A. Rassat, Bull. Soc. Chim. France 1965, 378
- 52) G. Chanlet-Letourneux, H. Lemaire, A. Rassat, Bull.
Soc. Chim. France 1965, 444
- 53) H. G. Aurich, A. Lotz, W. Weiss, Chem. Ber. 106,
2845 (1973)
- 54) W. Ahrens, Diplomarbeit Marburg, 1973
- 54a) J. Overhoff und W. Proost, Rec. Trav. Chim. 57,
179 (1938)
- 54b) J. P. Wibaut, H. Van der Voort und R. Markus, Rec.
Trav. Chim. 69, 1048 (1950)
- 54c) J. P. Wibaut, L. G. Heeringa, Rec. Trav. Chim. 74,
1003 (1955)
- 55) A. Risaliti, Ric. Sci. 24, 2351 (1954)
- 56) K. Murayama. Bull. Chem. Soc. Japan 37, 1013 (1964)
- 57) P. T. Frangopol, M. Frangopol, N. Negoita, A. T. Balaban,
Rev. Roum. Chim. 14, 385 (1969)
- 58) N. Hata, E. Okutsu, I. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan
41, 1769 (1968)
- 59) Elvidge und Spring, J. C. S. (Supp.) 1949, 133
- 60) Kirpal und Reiter, Chem. Ber. 58, 699 (1925)
- 61) A. Giner-Sorolla, A. Bendich, J. Amer. Chem. Soc. 80,
3932 (1958)
- 62) K. Kamiya, Y. Wada, M. Nishikawa, Chem. Pharm. Bull.
Tokio 21, 1520 (1973)
- 63) K. Eiter, N. Joop, Naturwissenschaften 59, 468 (1972)

- 64) H. G. Aurich, J. Trösken, unveröffentlichte Versuche
- 65) S. Terabe, R. Koaka, J. C. S. Perkin II 1972, 2163
- 66) S. Terabe, R. Konaka, J. C. S. Perkin II 1973, 369
- 67) H. Leaver, G. C. Ramsay, Tetrahydron 25, 5669 (1969)
- 68) W. Ruppert, C. A. 54, 584^C 1960)
- 69) M. J. Perkins, P. Ward, J. C. S. (B) 1970, 395
- 70) H. Mauser und H. Heitzer, Z. Naturforschung 20b,
200 (1965)
- 71) C. Kaneko, S. Yamada, I. Yokoe, Chem. Pharm. Bull.
Tokio 15, 358 (1967)
- 72) priv. Mitt. G. A. Reynolds und J. A. Van Allan, Research
Laboratories, Eastman Kodak Company, Rochester New York
- 73) A. L. J. Beckwith, M. D. Lawton, J. C. S. Perkin II
1972, 2134
- 73a) K. Hahn, Diplomarbeit Marburg, 1974
- 74) A. D. McLachlan, Mol. Physics 3, 233 (1960)
- 74a) M. Simonetta und S. Winstein J. Amer. Chem. Soc. 76,
18 (1954)
- 75) A. H. Cohen, B. M. Hoffman, J. Amer. Chem. Soc. 95,
805 (1973)
- 76) J. L. Duncan, A. R. Forrester, G. McConnachie,
P. D. Mallinson, J. C. S. Perkin II 1973, 718
- 76a) J. E. Wertz und J. R. Bolton, "Elektron Spin Resonance",
McGraw-Hill, New York, 1972
- 77) R. M. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3848 (1949)
- 78) Brederick, Effenberger und Schweizer, Chem. Ber. 95,
805 (1962)

- 79) Ochiai und Suzuki, J. Pharm. Soc. Japan 67, 30 (1947)
- 80) P. A. S. Smith, H. R. Alul, R. C. Baumgarten, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1144 (1964)
- 81) G. E. Utzinger, Liebigs Ann. Chem. 556, 60 (1944)
- 82) M. D. Hurwitz, C. A. 46, 8146 (1952)
- 83) F. Parisi, P. Bovina und A. Quillico, Gazz. Chim. Ital. 92, 1138 (1962)
- 84) D. D. Bly, M. G. Mellon, J. Org. Chem. 27,3, 2945 (1967)
- 85) J. R. Dudley, J. T. Thurston, F. C. Schäfer, D. Holm-Hansen, C. J. Hull, P. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2986 (1951)
- 86) R. Hirt, H. Nidecker und R. Berchthold, Helv. Chim. Acta 33, 1368 (1950)
- 87) A. Cu und A. C. Testa, J. Phys. Chem. 77, 1487 (1973)
- 88) W. Dersch, Dissertation Marburg, 1974
- 89) siehe 54a)
- 90) siehe 54b)
- 91) siehe 54c)
- 92) N. Kornblum, J. Clutter, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4494 (1954)
- 93) A. Kirpal, W. Böhm, Chem. Ber. 65, 680 (1932)
- 94) K. Le Roi Nelson und H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5605 (1951)
- 95) W. D. Emmons, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6522 (1957)
- 96) E. Ochiai, J. Org. Chem. 18,8 534 (1953)
- 97) J. Burges, W. Van Hartingsveldt, J. Van Keulen, P. E. Verkade, B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. 75, 1327 (1956)

- 98) C. Zwart und J. P. Wibaut, Rec. Trav. Chim. 74, 1082(1955)
- 99) F. Parisi, P. Bovina und A. Gulico, Gazz. Chim. Ital. 90, 903,914 (1960)
- 100) E. Farenhorst und E. C. Kooyman, Rec. Trav. Chim. 72, 993 (1953)
- 101) R. Mittel, O. Schäfer, P. Jochum, Liebigs Ann. Chem. 593, 200 (1955)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. G. Aurich

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand,
danke ich sehr herzlich für seine großzügige Unterstützung
und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Lebenslauf

Am 23. September 1944 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Eduard Wilhelm Lumpe und dessen Ehefrau Martha, geb. Donat, in Schluckenau, Kreis Rumburg, geboren.

1948 kam ich mit meinen Eltern nach Trutzhain. Dort ging ich von Ostern 1951 bis Ostern 1956 zur Volksschule. Danach besuchte ich bis Januar 1961 die Mittelschule in Ziegenhain und von Januar 1961 bis Februar 1965 das Schwalmgymnasium in Treysa, wo ich im gleichen Jahr die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1965 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn. Im März 1967 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im April 1970 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Von Mai 1970 bis September 1971 fertigte ich meine Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H. G. Aurich am Institut für Organische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn an. Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit vom Oktober 1971 bis April 1974. Seit März 1971 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Försterling,
R. W. Hoffmann, Kamke, Kirmse, Klamberg, Kuhn, Mahr,
Musso, Nöth, Pfeil, Reichardt, Schäfer, G. Schmid, Starke,
Stork, Seelig, Walcher

